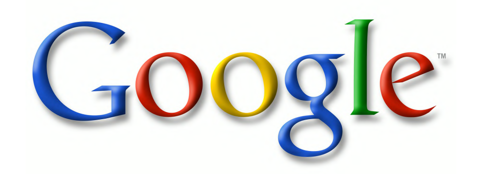
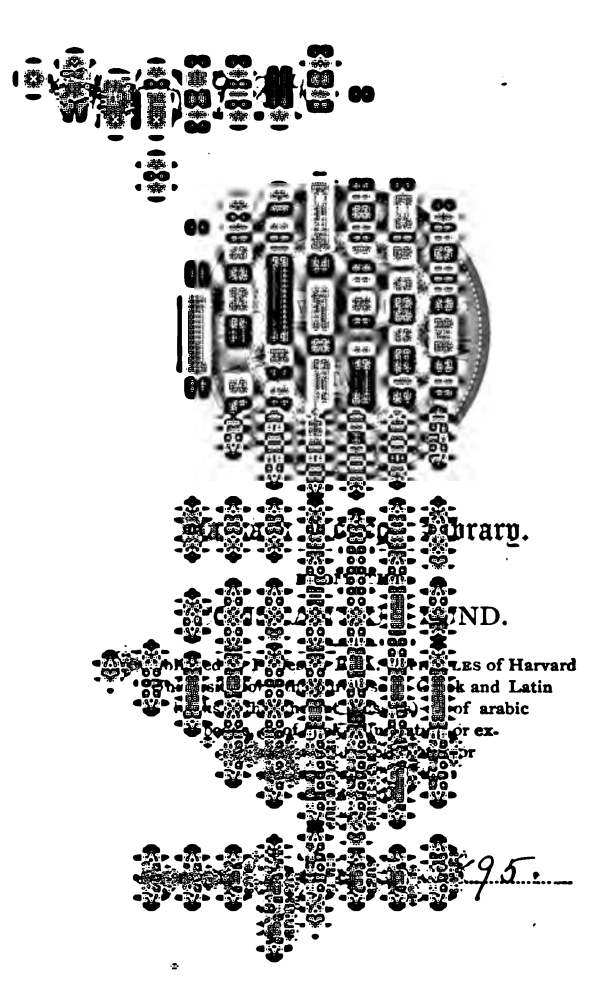
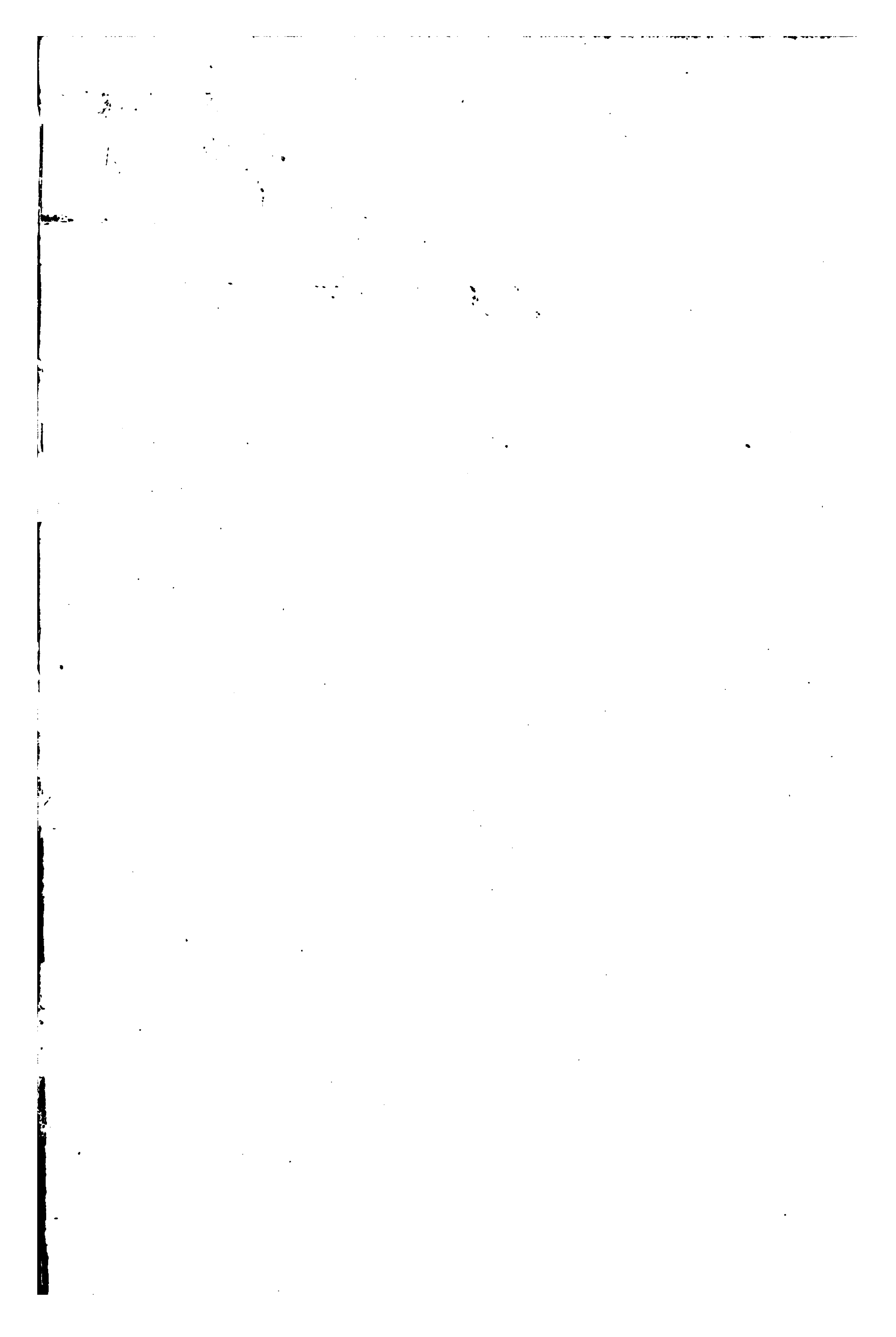














SPEZIELLE
METHODEN DER ANALYSE.

ZWEITE AUFLAGE.

SPEZIELLE

METHODEN DER ANALYSE.

ANLEITUNG
ZUR ANWENDUNG PHYSIKALISCHER METHODEN
IN DER CHEMIE

VON

G. KRÜSS.

MIT 35 ABBILDUNGEN IM TEXT.

ZWEITE, DURCHGESEHENE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

HAMBURG UND LEIPZIG
VERLAG VON LEOPOLD VOSS
1893.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

II. Kapitel: Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.

III. Kapitel: Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.

IV. Kapitel: Methoden der qualitativen Spektralanalyse.

V. Kapitel: Methoden der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse.

VI. Kapitel: Methode der Polarisationsanalyse.

Vorrede.

Durch praktische Beschäftigung mit den wichtigsten physikalischen Methoden gewinnt der Studierende der Naturwissenschaft einen sichereren Überblick über die einzelnen Gebiete der Physik; im besonderen ist es für den Chemiker von grossem Nutzen, durch zeitweises Arbeiten in einem physikalischen Institute die Beobachtungsgabe zu schärfen und sich möglichste Genauigkeit bei allen Messungen zu eigen zu machen. In den Anleitungen von F. KOHLRAUSCH von GLACEBROOK und SHAW, von E. WIEDEMANN und H. EBERT besitzen wir eine Anzahl guter Leitfaden, welche in ausgezeichneter Weise in die verschiedenen Zweige der Physik experimentell einführen; im „Physikalischen Praktikum“ von WIEDEMANN-EBERT ist zum Teil auch Rücksicht genommen auf die Bedürfnisse der Chemiker. Alle diese Bücher sind von physikalischer Hand geschrieben.

Wenn in der folgenden kleinen „Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie“ ein Chemiker versucht, eine Anzahl physikalisch-chemischer

Methoden zusammenzufassen, so geschieht dies wesentlich nur vom chemischen Standpunkte aus. Ausserdem war die Erwägung massgebend, dass eine grössere Anzahl dieser Methoden im Laufe der letzten Dezennien mehr und mehr dem Chemiker unentbehrlich geworden ist, um durch Bestimmung einer Anzahl spezifischer Eigenschaften die einzelnen chemischen Individuen scharf aus der immer mehr wachsenden Anzahl von Verbindungen herausheben und charakterisieren zu können. Man bedarf dieser Methoden, ebenso wie derer der gewöhnlichen Analyse, und kann sie deshalb als „Spezielle Methoden der Analyse" bezeichnen.

Neben den gewöhnlichen analytischen Methoden, der qualitativen Analyse, der Gewichts- und Massanalyse, sind als spezielle analytische Methoden zu betrachten: die Methoden der Gasanalyse, der Elektrolyse, Spektralanalyse, Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen und eine Anzahl anderer Methoden, welche in der Inhaltsübersicht dieses Buches aufgeführt sind.

In den Werken von CL. WINKLER: „Lehrbuch der technischen Gasanalyse" und von A. CLASSEN: „Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse" besitzen wir zwei vorzügliche Lehrbücher, welche diese, in sich vollständig abgeschlossenen Gebiete behandeln; diese Kapitel sind deshalb im Folgenden auch nicht berücksichtigt.

Die vorliegende Anleitung behandelt die speziellen Anwendungen physikalischer Methoden in der Chemie und zwar in derartiger Auswahl, wie es sich für die analytische Ausbildung eines Chemikers empfehlen möchte, wenn Dieser sich entsprechend dem jetzigen Stande der Wissenschaft

mit den vielseitigen, speziellen Hilfsmitteln der Analyse vertraut machen will.

Zur praktischen Durchführung dieser Methoden und zum richtigen Verständnis derselben ist zugleich die Kenntnis der wichtigsten Gebiete der theoretischen Chemie erforderlich, und es ist empfehlenswert, diese Übungen stets auch dazu zu benutzen, das Verständnis theoretischer Fragen zu fördern.

Das Gebiet der speziellen analytischen Methoden ist im Folgenden nicht in der gewöhnlichen Form abgehandelt, sondern derart, wie beispielsweise die in weiteren Kreisen bekannten, ausgezeichneten Anleitungen von J. VOLHARD und von CL. ZIMMERMANN die Gebiete der qualitativen und quantitativen Analyse behandeln. Es ist in möglichster Kürze auf die Dinge hingewiesen, welche man sich durch den Versuch veranschaulichen soll, und durch eingeschobene kurze Sätze, oder Fragen ist das angedeutet, worüber man sich selbst zum Verständuis des Ganzen Rechenschaft zu geben hat.

Als Hilfsmittel zum eingehenderen Studium empfehle ich für allgemein physikalisch-chemische Methoden das Buch: Physikalisches Praktikum von E. WIEDEMANN und H. EBERT, ferner für die Methoden der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse das Lehrbuch von G. KRÜSS und H. KRÜSS über diesen Gegenstand und zur Beschäftigung mit allgemeiner, theoretischer Chemie das kurze Lehrbuch: „Grundriss der allgemeinen Chemie“ von W. OSTWALD.

Es ist höchst förderlich, sich durch eigenes Studium in die in vorliegender Anleitung aufgeworfenen, theoretischen

Fragen eingehend zu vertiefen. Der Wunsch, den der Verfasser diesem kleinen Büchlein — auch in dieser innerhalb Jahresfrist nothwendig gewordenen zweiten, verbesserten und vervollständigten Auflage — mit auf den Weg giebt, ist erfüllt, wenn derartige theoretische Ausbildung zugleich mit der experimentellen Aneignung der verschiedenen Methoden der speziellen Analyse erreicht wird.

München, April 1893.

G. Krüss.

I. Kapitel.

Spezifische Gewichtsbestimmung fester und flüssiger Körper.

1. Einleitung.

Allgemeines über das Wägen.

Die analytischen Wagen gestatten bei guter Konstruktion und einer Belastung bis zu 50 g, das Gewicht eines Körpers mit einer Genauigkeit von im Durchschnitt 0,0001 g zu bestimmen. Definition von statischem Moment, stabilem und labilem Gleichgewicht. Wo liegt der Schwerpunkt des Wagebalkens, wovon hängt die Empfindlichkeit einer Wage ab, und worauf ist bei der Benutzung einer Wage zu achten, um dieselbe in gutem Stand zu erhalten?

Vor einer jeden Wägung ist der augenblickliche Schwingungsmittelpunkt der Wage, der Ausschlag des Zeigers bei unbelasteter Wage rechts und links vom Nullpunkt, zu ermitteln und unter Berücksichtigung dieser Daten die Wägung auszuführen; für sehr viele chemische Zwecke genügt es, die eine Wagschale mit Gewichten scheinbar ebenso stark zu belasten, wie die andere Schale durch den zu wägenden Körper. Exakter bestimmt man das Gewicht nach der Methode der Schwingungsbeobachtung.

Setze die Wage unter Lüften der Arretierung in sanfte Schwingung und beobachte unter Vernachlässigung des

ersten Ausschlages (?) genau die Lage mehrerer aufeinanderfolgender Umkehrpunkte des schwingenden Zeigers auf der Skala. Bei gewöhnlichen Wägungen werden im Ganzen 3 Umkehrpunkte, bei exakteren Messungen 5, oder 7 Ausschläge — in Summa stets eine ungerade Anzahl (?) — notiert, aus den rechts des Skalennullpunktes liegenden (+) Werten das Mittel gezogen, ebenso aus den (—) Ausschlägen links des Nullpunktes und aus beiden Mittelzahlen des arithmethische Mittel genommen. So erhält man den Schwingungsmittelpunkt, oder augenblicklichen Nullpunkt der Wage, auf dem Wege der Schwingungsbeobachtung; derselbe sei gleich n_0. Dann wird das Gewicht des Körpers durch Auflegen der Gewichte und Verschieben des Reiters bis auf Milligramme bestimmt, die Zehntel derselben jedoch durch Schwingungsbeobachtung ermittelt: Man schiebe den Reiter zunächst auf jenen Milligrammteilstrich, der gerade noch einer etwas zu geringen Belastung der Wage entspricht, lasse wie bei obiger Ermittelung des Nullpunktes schwingen und bestimme durch Beobachtung der gleichen, ungeraden Anzahl von Ausschlägen in gleicher Weise den jetzigen Schwingungsmittelpunkt (n_1); ebenso wird derselbe bei 1 mg höherer Belastung ermittelt (n_2). Es entsprechen dann ($n_1 - n_2$) Skalenteile 1 mg Belastung und der Wert für die Zehntel-Milligramme im Gewicht des Körpers beträgt $= \frac{n_1 - n_0}{n_1 - n_2}$.

War die Schale mit mehr als 30 g belastet, nahm die Wägung etwas längere Zeit in Anspruch, oder wurde dieselbe in einem erst kürzlich angeheizten Zimmer vorgenommen, so ist nach der Bestimmung von n_2 der Nullpunkt n_0 abermals zu ermitteln und aus den anfangs, sowie zuletzt gefundenen Werten für n_0 das Mittel zu nehmen und dieses in Rechnung zu ziehen (?). In dieser Weise kann

man unter Benutzung einer guten Wage das Gewicht eine Körpers bis auf 0,0001 gr mit absoluter Sicherheit bestimmen, so dass man 5 Stellen hinter dem Komma anzugeben berechtigt ist; der Wägungsfehler beträgt nur wenige $\frac{1}{100}$ mg. Vernachlässigt man obige Vorsichtsmassregeln und wägt ohne Schwingungsbeobachtung, so sind auch bei scheinbar genauer Übereinstimmung der aufgelegten Gewichte mit dem zu wägenden Körper die Zehntel Milligramme nicht stets sicher bestimmt. Anwendung der Wägungen ohne Schwingungsbeobachtung und der Wägungen mit Schwingungsbeobachtung (?).

1. Versuch: Bestimmung des Gewichtes eines Platintiegels, 1) durch gewöhnliche Wägung, 2) durch Wägung mittels Schwingungsbeobachtung (Beobachtung von fünf Schwingungen).

Zwei Körper von demselben Gewicht, jedoch von verschiedener Dichtigkeit erleiden einen verschieden grossen Auftrieb in der Luft (?). Während das „wirkliche Gewicht“ dieser beiden Körper gleich gross ist, besteht eine Differenz zwischen den „scheinbaren Gewichten“ derselben, wie man diese durch direkte Wägung findet.

2. Versuch: Bestimmung des „wirklichen Gewichtes“ des Platintiegels, dessen „scheinbares Gewicht“ im voraufgehenden Versuch ermittelt war. Spezifisches Gewicht des Platins = 21·5, spezifisches Gewicht der Messinggewichte = 8·4.

In welchen Fällen muss bei chemischen Arbeiten die Umrechnung auf wirkliches Gewicht, d. h. die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum, ausgeführt werden?

---

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper.

Was ist spezifisches Gewicht fester, flüssiger, oder gasförmiger Körper?

Spezifische Gewichtsbestimmung fester Körper:

1. mit Nicholsonscher Senkwage, (?)
2. mit der Federwage von Jolly, (?)
3. Durch direkte Wägung des Körpers in der Luft und in einer Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Gewicht an der gewöhnlichen analytischen, oder an der hydrostatischen Wage,
4. mit dem Pyknometer.

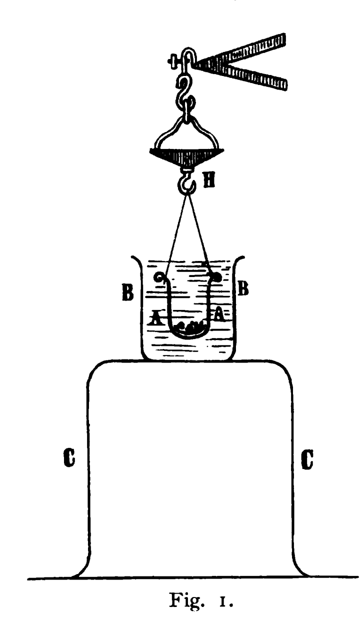


Fig. 1.

Methoden 1—3 stützen sich auf das Archimedische Prinzip (?), Nr. 4 kann als „Verdrängungsmethode" bezeichnet werden.

3. Versuch: Spezifische Gewichtsbestimmung eines in Wasser löslichen, pulverförmigen Körpers mittelst der hydrostatischen Wage.

Die Bestimmung werde ausgeführt mit reinem, feingepulvertem und getrocknetem Chlornatrium, dessen Gewicht in der Luft (P_l) und in Benzol (P_b) bestimmt wird; spezifisches Gewicht des Benzol $= d_b$. Das spezifische Gewicht des Chlornatriums ist:

$$d = \frac{P_l}{P_l - P_b} \cdot d_b.$$

An einer analytischen Wage wird die eine Wagschale vorsichtig ausgehängt und durch eine zur Wage gehörige verkürzte Wagschale von genau dem gleichen Gewichte ersetzt; an dieser befindet sich unten ein Haken *(H)* (Fig. 1). Zur Aufnahme des Chlornatriums dient das kleine Gefäss *A*, das man aus dem vierten Teil eines Reagensrohres selbst bereiten kann, und welches an den am Rand befindlichen kleinen Glashäkchen mittelst eines Frauenhaares an *H* aufgehängt wird. So wird das Gefäss *A* leer in der Luft gewogen, dann mit Benzol gefüllt, in das mit Benzol angefüllte kleine Becherglas *B* getaucht, wieder an *H* aufgehängt und *B* auf ein umgekehrtes Glas *C* so gestellt, dass *A* beim Schwingen der Wage sich frei bewegen kann; in dieser Weise erfährt man den Gewichtsverlust des Gefässes *A* durch Eintauchen in Benzol. *A* wird dann von Benzol befreit, getrocknet, mit dem zu bestimmenden Chlornatrium bis zu ungefähr ein Drittel seines Volumens angefüllt und abermals gewogen. Daun füllt man *A* sehr vorsichtig mit Benzol bis zum Rand an, hängt das Gefäss mittelst des Haares an einem über einem leeren Becherglase liegenden Glasstabe auf, bringt das Ganze in eine Vakuumglocke und pumpt vorsichtig die Luft aus, ohne dass Teile des Chlornatriums durch die sich entwickelnden Blasen von verdünnter Luft aus *A* herausgeschleudert werden. Bei pulverförmigen Substanzen ist diese Operation höchst wichtig, da die Blasenentwickelung eventuell eine halbe Stunde andauern kann und man das spezifische Gewicht des festen Körpers zu niedrig findet, falls man diese Operation nicht durchführt (?). Dann verbringt man das bis zum Rand volle Gefäss *A* in *B*, das ebenfalls noch mit Benzol gefüllt ist, wägt Glas *A* + Chlornatrium in Benzol und kann aus den erhaltenen Daten die Grössen P_l und P_b für obige

[illegible] icht des Benzols bei 15⁰

[illegible] *ezifischen Gewichtes eines* [illegible]

[illegible] ewicht des Metalles in der [illegible] = *M*, Gewicht des Pykno[illegible] s mit Wasser = P_w, Ge[illegible] des Pyknometers mit [illegible] er und Metall = P_m.

[illegible] as Pyknometer ist bei [illegible] Wägungen bis *h* (Fig. 2) [illegible] asser zu füllen, dann in [illegible] Vakuumexsiccator zu [illegible] en und die an den Gefäss[illegible] ungen, sowie an dem im [illegible] er befindlichen Metall ad[illegible] enden Luftmengen durch [illegible] umpen der Luft zu ent[illegible]. Dann wird das Thermo[illegible] r vorsichtig eingesetzt, der [illegible] berte Apparat mindestens [illegible] nde neben der Wage [illegible] n gelassen, worauf man [illegible] htig mittelst Fliesspapier [illegible] Wasser im seitlichen [illegible] z *c* absaugt, bis der [illegible] kus auf die Marke *m* ein[illegible]. Der eingeriebene Glas[illegible] n wird in das seitliche [illegible] itete Pyknometer vor der [illegible] m Wagekasten stehen ge[illegible] per verdrängten Wassers

ist dann $(P_w + M - P_m)$ und das spezifische Gewicht des Metalles

$$d = \frac{M}{P_w + M - P_m}.$$

Zur Erzielung guter Resultate ist es vorteilhaft, mehrere Gramm Substanz zur Anwendung zu bringen, so dass dieselbe einen verhältnismässig grossen Teil des im Pyknometer befindlichen Wassers verdrängt. Stehen nur einige Dezigramme, oder noch weniger Substanz zur Verfügung, so ist der Einfluss der Temperatur auf die Ausdehnung des Wassers, sowie des Pyknometergefässes nicht zu vernachlässigen und die bei exakten Messungen gebrauchte Formel in Anwendung zu bringen:

$$d = \frac{M \cdot (Q - \lambda)}{M + P_w - P_m + (P_w - \pi)\,[Q - Q_0 + 3\beta\,(t - t_0)]} + \lambda$$

M = Gewicht des Körpers in der Luft,

P_w = „ „ Pyknometers mit Wasser,

P_m = „ „ „ „ „ und Körper,

π = „ „ leeren Pyknometers,

t_0 und Q_0 = Temperatur und Dichtigkeit des Wassers bei der Wägung mit Wasser,

t und Q = Temperatur und Dichtigkeit des Wassers bei der Wägung mit Wasser und Körper,

3β = kubischer Ausdehnungscoëffizient des Glases $= \frac{1}{40000}$,

λ = Dichtigkeit der Luft, bezogen auf Wasser (im Durchschnitt = 0,0012).

Definition von Atomvolumen und von Molekularvolumen. Wie gross ist das Atomvolumen des Platins?

Beziehungen zwischen den Atomvolumina und den Atomgewichten der Elemente.

... schen Gewichtes ... er.

... sigkeiten kann bestimmt ... enaräometern — ver- ... rselben (?) — fernerhin ... er Flüssigkeit. Exakter kann ihre Dichte ermittelt werden durch Wägung im Pyknometer, oder auch durch Wägung eines Glaskörpers in Wasser und in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Aufstellung der bei den beiden letzten Verfahren sich für die Berechnung ergebenden Formeln (?).

5. Versuch: Spezifische Gewichtsbestimmung von Benzol mit dem Sprengel*schen Pyknometer.*

Das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit kann mit jedem Pyknometer (s. auch Fig. 1) be- ... e zuerst leer, dann mit ... lüssigkeit gefüllt wägt. ... eiten, falls sie nicht zu ... die in Fig. 3 abgebildete

Form des verbesserten SPRENGELschen Pyknometers. Die Füllung desselben mit Wasser, oder mit der Flüssigkeit, wird am besten in folgender Weise ausgeführt:

Die Flüssigkeiten werden um wenige Grade unter jene Zimmertemperatur, bei welcher die Wägung ausgeführt werden soll, unterkühlt. Hierauf entfernt man die das Instrument rechts und links verschliessenden Glaskappen, bringt das eine Ansatzrohr mit einer schwach saugenden Pumpe in Verbindung, setzt auf die andere Seite das beigegebene, gebogene Rohr und saugt durch die ausgezogene Spitze beispielsweise das Wasser in das Pyknometer, bis letzteres vollständig gefüllt ist. Dann wird der zur Pumpe führende Schlauch durch eine Glaskappe ersetzt und das mit dem Ansatzrohr versehene Instrument im Wägezimmer in einem leeren Becherglas stehen gelassen. Unter allmähligem Steigen des Thermometers werden geringe Mengen von Wasser aus der Kapillare austropfen. Ist der Stand des Thermometers ungefähr eine Stunde konstant geblieben, dann wird auch das Ansatzrohr durch die zweite Glaskappe ersetzt und der Apparat, an einem Aluminiumdraht hängend, zur Wägung gebracht. — In gleicher Weise wird nach vollständiger Entfernung des Wassers (?) das Pyknometer mit der zu bestimmenden Flüssigkeit gefüllt und möglichst bei der gleichen Temperatur gewogen; ebenso wird das Gewicht des leeren Pyknometers bestimmt. Das spezifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen ist aus den Tabellen zu entnehmen. Berechnung des Versuches.

6. Versuch: Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Chloroform mit der WESTPHALschen Wage.

Die WESTPHALsche Wage besteht im wesentlichen aus einem Stativ mit auf- und niederschiebbarem Balkenträger und einem Wagebalken, dessen einer Arm durch neun

... An diesen Arm wird
... mometer gehängt, dem
... en Arm der Wage das
... hdem die Wage bei *I*
... acht ist, senkt man das

... nter die Oberfläche der
... ftrieb des Thermometer-
... egebenen Reitergewichte
... eigneter Weise kompen-



sieren. Die grösseren, gleichschweren Gewichte A und A_1 entsprechen, bei 1,0 aufgehängt, dem Gewicht des vom Thermometer bei 15° verdrängten Wassers; B ist $= \frac{A_1}{10}$; $C = \frac{A_1}{100}$.

Bei Aufhängung am zehnten Teilstrich des Wagebalkens entsprechen daher die Gewichte

A und A_1	einem	spezifischen	Gewicht	von	1,00
B	„	„	„	„	0,10
C	„	„	„	„	0,01.

Durch Aufsetzen dieser Gewichte auf Punkte, welche der Achse des Wagebalkens näher liegen, werden die Bruchteile der soeben aufgeführten spezifischen Gewichtswerte zum Ausdruck gebracht und indem man, je nach der Dichte der Flüssigkeit, die einzelnen Reiter an verschiedenen Stellen des geteilten Armes aufhängt, kann man das spezifische Gewicht ca. bis auf 0,001 Einheiten ermitteln, denn das Gewicht C entspricht auf der Stellung 1 des Wagebalkens diesem Werte und bringt bei dieser Belastung schon einen merklichen Ausschlag bei I K hervor.

Das Prinzip der Westphalschen Wage stellt eine spezielle und bequeme Anwendung der Methode dar, das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Wägen eines Glaskörpers in dieser Flüssigkeit und in Wasser zu bestimmen (?).

II. Kapitel.

Methoden der Molekulargewichtsbestimmung.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes gasförmiger Körper.

(Ermittelung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte.)

Das Volumen, welches ein Körper im gasförmigen Zustande einnimmt, ist abhängig 1. von der Quantität der im Gaszustand befindlichen Materie; 2. von dem auf dem Volumen lastenden äusseren Drucke — Gesetz von Boyle, Mariotte — (?); 3. von der herrschenden Temperatur — Gesetz von Charles, Gay-Lussac — (?); 4. von den Tensionen der neben dem Gas im selben Volumen befindlichen anderen gasförmigen Körper. — Reduziere ein Volumen von 100 cc Stickstoff, das bei 18^0 unter einem Druck von 720 mm über Wasser abgesperrt steht, auf den Normalzustand (0^0, 760 mm, trocken). — Welchen Zweck hat die Umwandlung der direkt abgelesenen, unkorrigierten Volumina, in korrigierte, d. h. auf den Normalzustand reduzierte Volumina?

Was ist die Dampfdichte eines Körpers?

Unter Zugrundelegung des Satzes von Avogadro (?) kann man aus der Dampfdichte *(d)* einer Substanz auf das Molekulargewicht *(m)* derselben schliessen:

$$m = 28{,}88 \cdot d, \text{ oder } d = \frac{m}{28{,}88}.$$

Ableitung des Wertes 28,88 und Begründung, dass das Molekulargewicht des Wasserstoffes = 2 ist (?).

Die Dampfdichte eines Körpers wird zumeist auf einem der folgenden Wege ermittelt:

1. Man ermittelt das Volumen, welches ein Körper von bestimmtem Gewicht im Gaszustand einnimmt — Methoden von GAY-LUSSAC, HOFMANN, VICTOR MEYER.

2. Man bestimmt das Gewicht eines Dampfes, dessen Volumen bekannt ist — Methode von DUMAS.

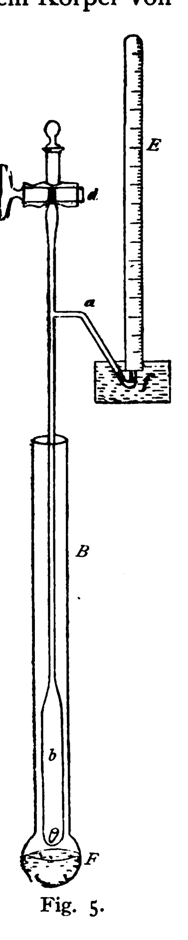


Fig. 5.

7. Versuch: Bestimmung des Molekulargewichtes von Äther durch Ermittelung seiner Dampfdichte nach VICTOR MEYER.

Der von den Chemikern am meisten benutzte Dampfdichteapparat ist derjenige nach VICTOR MEYER. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem weiteren, zylindrischen Gefäss *b* von ungefähr 100 cc Inhalt und aus einer engen Röhre mit kapillarem, seitlichem Ableitrohr *a* (Fig. 5). Auf dem Boden des inwendig vollkommen trockenen(?) Apparates *b* wird etwas trockener Asbest gebracht und das Instrument zu $^3/_4$ seiner Länge in ein Erhitzungsgefäss *B* gesenkt, in welchem sich eine um 10 oder mehr Grade höher als die zu untersuchende Substanz siedende Flüssigkeit *F* befindet; bei Untersuchung von Äther verwende Wasser als Heizflüssigkeit. Der aus dem Heizmantel hervorragende Teil des engen Rohres wird durch eine mit Ausschnitt versehene Asbestplatte, die man oben

auf *B* legt, vor wechselnder Erhitzung geschützt; das Ableitrohr *a* lässt man in der Glaswanne *f* unter Wasser ausmünden.

Man erwärmt die Flüssigkeit *F*, während der Apparat *b* oben geöffnet bleibt (?); Stopfen oder Hahn *d* wird erst geschlossen, nachdem die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden erhalten war. Das Sieden wird dann fortgesetzt, bis durch *a* aus dem Wasser innerhalb 2 Minuten keine Luftblase mehr ausgetreten ist (?). Hierauf wird das Eudiometer *E* über die Ausmündung von *a* geschoben, *d* geöffnet, die Substanz von bekanntem Gewicht in einem Gefässchen[1] auf den Boden von *b* geworfen und das obere Ende des Apparates bei *d* schnell wieder verschlossen. Der entwickelte Dampf verdrängt ein gleich grosses Volumen der in *b* befindlichen Luft durch *a* nach *E*, wo es zur Messung gelangt. Das entwickelte Dampfvolumen soll nie mehr als die Hälfte des Inhaltes von *b* betragen (?); hiernach ist die Menge der angewandten Substanz zu wählen. Man setzt die Erhitzung von *F* fort, bis innerhalb 2 Minuten in *E* keine Luftblasen mehr aufsteigen.

[1] Zur Aufnahme fester Körper verwendet man kleine, kurze Substanzröhrchen oder Eimerchen, oder man bringt die Substanz wennmöglich in Stangenform und führt sie ohne Glashülle in den Apparat ein. Zu diesem Zwecke schmelze man eine etwas grössere Menge der Substanz, tauche ein angewärmtes Glasrohr in die Flüssigkeit und ziehe das Rohr heraus, so wie im Innern desselben durch Erstarren sich ein fester Substanzzylinder zu bilden beginnt. Lasse das Rohr zunächst vollkommen erkalten, wärme dann abermals leicht an, worauf man die Substanz in Zylinderform aus dem Rohr herausgleiten lassen kann. — Bei der Bestimmung von Flüssigkeiten füllt man dieselben in kleine Fläschen mit eingeriebenem Stopsel, oder in dünnwandige Kugeln durch wechselweises Erwärmen und Abkühlen derselben ein. Stets ist vor Beginn des Versuches zu untersuchen, ob das Substanzgläschen auch leicht durch das Rohr von *b* in den weiteren Teil *b* hinabgleiten kann.

Es seien:

m die Gramme der verdampften Substanz,
v die Kubikcentimeter des gemessenen Luftvolumens,
t die Temperatur, bei welcher man das Luftvolumen unter Atmosphärendruck nach Eintauchen des Messrohres in einen grösseren Zylinder mit Wasser von Zimmertemperatur 1—2 Stunden hat stehen lassen,
b der Druck, unter welchem das gemessene Luftvolumen stand, ausgedrückt in mm Quecksilber von 0°,
0,001293 = spezifisches Gewicht der Luft nach REGNAULT.

Dann entspricht die Dampfdichte

$$d = \frac{m}{v}\,\frac{760}{b}\,\frac{1 + 0{,}003665 \cdot t}{0{,}001293} = 587800\,\frac{m}{b \cdot v}\,(1 + 0{,}004\,t).$$

Berechnung des Molekulargewichtes von Äther nach der Formel $m = 28{,}88 \cdot d$, sowie auch durch direkte Beziehung des durch obigen Versuch gefundenen Äthervolumens auf ein gleichgrosses Volumen Wasserstoff, ohne Benutzung obiger Formeln (?).

8. Versuch: Bestimmung des Molekulargewichtes von Jod nach der Methode von VICTOR MEYER.

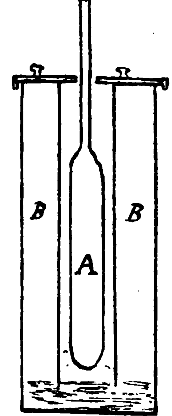


Fig. 6.

Dieser Versuch wird in ganz analoger Weise wie Versuch 7 ausgeführt, nur dass entsprechend der geringeren Verdampfungsfähigkeit des Jods eine Erhitzungsflüssigkeit von höherem Siedepunkt als Wasser zur Anwendung kommt. Man benutzt hierzu siedenden Schwefel, der in einem doppelwandigen, eisernen Erhitzungskasten (Fig. 6) zum Sieden gebracht wird. In dieser Weise ist der Schwefeldampf,

welcher das Gefäss *A* umgiebt, gegen Erkalten nach aussen durch den Schwefeldampfmantel *B* geschützt. Eine Dampfdichtebestimmung bei höherer Temperatur ist schwerer mit gleicher Genauigkeit ausführbar, wie eine solche bei 100°, da leichter Temperatur- und dementsprechend Volumenschwankungen eintreten können. Welche Vorsichtsmassregeln sind deshalb bei dieser Bestimmung besonders zu beobachten? Verwende zu obigem Versuch nicht mehr als 0,10—0,11 gr Jod und benutze zur Aufnahme des Jods ein möglichst dünnwandiges Substanzgläschen. Wie gross ist das Molekulargewicht des dampfförmigen Jodes?

9. Versuch: Molekulargewichtsbestimmung von Alkohol durch die Dichtebestimmung seines Dampfes nach A. W. Hofmann.

Das Gay-Lussacsche Verfahren, das spezifische Gewicht eines Dampfes durch Messung des Volumens, welches eine bekannte Gewichtsmenge Substanz im Gaszustande einnimmt, zu bestimmen, ist in exaktester Weise von A. W. Hofmann ausgebildet worden.

Der Alkohol wird in einem kleinen Gläschen (Volumen 0,1—0,15 cc) mit eingeriebenem Stopsel, oder in einem selbst bereiteten Kugelröhrchen zur Wägung und in einer Barometerleere über Quecksilber zur Verdampfung gebracht. Diesem Zweck dient ein 800—900 mm langes, graduiertes Barometerrohr, das mit trockenem (?), luftfreiem (?) Quecksilber blasenfrei gefüllt, nach dem Umdrehen mit dem offenen Ende in das Quecksilber einer Quecksilberwanne eingetaucht und über der Wanne aufgestellt wird, so dass das untere Ende des Rohres 1—2 Finger breit vom Boden der Wanne entfernt bleibt. Das Barometerrohr ist umgeben von einem Glasmantel, in welchen von oben die Dämpfe einer Heizflüssigkeit aus einem kupfernen Kessel eingeführt werden,

und aus welchem dieselben unten durch ein Ansatzrohr wieder austreten können. Durch dieses untere Ansatzrohr wird vor dem Anheizen etwas Quecksilber in den Raum zwischen Mantel- und Barometerrohr eingeführt, so dass der das Mantelrohr unten verschliessende Kautschukstopfen vor den Dämpfen eventuell hochsiedender Heizflüssigkeiten geschützt bleibt. Bei der Bestimmung von Alkohol verwendet man Wasser als Heizflüssigkeit. Die Höhe des Quecksilberstandes im Barometerrohr über der Quecksilberoberfläche in der Wanne kann an einem seitlich aufgestellten Massstab, dessen untere Spitze gerade die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne berühren soll, gemessen werden.

Nachdem alles vorbereitet ist, lasse man das mit gewogener Substanz vollständig (?) gefüllte Gläschen im Quecksilber des Barometerrohres aufsteigen und leite die Wasserdämpfe ganz allmählig, in möglichst vorsichtiger Weise in das Mantelrohr ein. (?) Unter Verdampfen des Alkohols fällt der Stand des Quecksilbers im Barometerrohr; man setzt das Erhitzen fort, bis das Volumen, das man in Kubikzentimetern am Messrohr abliest, innerhalb mehrerer Minuten konstant geblieben ist.

m = Gramme verdampfter Substanz,
v = Kubikzentimeter Dampf, nachdem das Volumen konstant geworden,
t = Temperatur des Dampfes, direkt zu bestimmen durch Temperaturmessung der Dämpfe der Heizflüssigkeit,
b = äusserer Barometerstand,
h = Höhe der Quecksilbersäule, über welcher sich der Dampf befindet. h zerfällt in zwei Teile: die innerhalb des Dampfmantels befindliche Quecksilbersäule besitzt ungefähr die Temperatur des Dampfes; der aus dem Mantelrohr nach unten herausragende Teil

der Säule hat annähernd Zimmertemperatur. Beide Teile der Quecksilbersäule sind der Länge nach auf 0^0 zu reduzieren und die Summe dieser beiden Daten als h in Rechnung zu bringen.

e = Spannkraft des Quecksilberdampfes für die Temperatur t.

$$\text{Molekulargewicht} = 28{,}88\,\frac{m}{v}\,\frac{760}{b-h-e}\,\frac{1+0{,}003665\cdot t}{0{,}001293}.$$

10. Versuch: Bestimmung des Molekulargewichtes von Chloroform durch Ermittelung seiner Dampfdichte nach DUMAS.

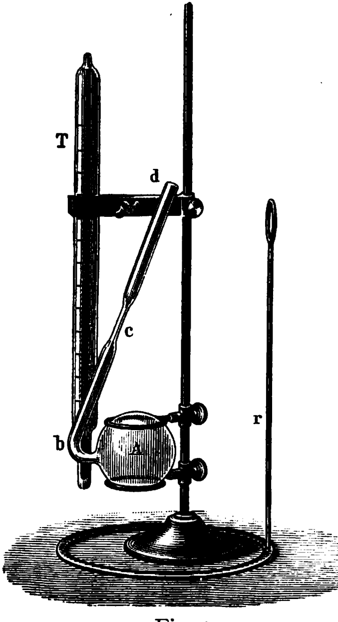


Fig. 7.

Einen Glasballon A von 100—200 cc Inhalt mit dem Ansatzrohr $b\ d$ (Fig. 7) trockne man aussen und innen vollkommen und bringe ihn zur zur Wägung — Gewicht = m. Dieses setzt sich zusammen aus:

dem Gewicht der Glasmasse des Ballons,
der in demselben enthaltenen Luft,
dem Auftrieb, d. h. der vom Ballon verdrängten Luft.

Da wegen der Dünnwandigkeit des Glasballons der Auftrieb gleich dem Gewicht der im Ballon befindlichen Luftmasse zu setzen ist, so stellt m fast exakt das Gewicht der Glashülle dar.

Alsdann erwärme man die Kugel A vorsichtig und

führe, während man A wieder erkalten lässt und zugleich d in Chloroform eingetaucht hält, einige Gramm der Flüssigkeit in den Ballon ein. Derselbe wird dann, wie in beistehender Figur angeordnet, im Stativ zusammen mit einem Thermometer T und Rührer r in ein zugehöriges kupfernes Wasserbad gestellt, das mit Wasser vollständig angefüllt wird. Das Dampfdichtegefäss A befinde sich durch die beiden eisernen Ringe in solcher Höhe am Stativ festgehalten, dass das Wasser gerade noch den unteren Teil der Kapillare c umspült. Man erwärmt langsam bis auf wenige Grade über den Siedepunkt des Chloroforms (62—63°) und vertreibt fast alle Luft aus dem Ballon durch Verdampfung der Flüssigkeit. Ist die Verdampfung vollendet, so steigert man die Temperatur des Wasserbades langsam noch um ungefähr 10°, schmilzt mit einer Stichflamme die Kapillare bei c zu und notiert zugleich die Temperatur t des Wasserbades und den Barometerstand b im Augenblick des Zuschmelzens.

Nach dem Erkalten des Ballons trocknet man denselben sorgfältigst ab, wägt ihn zusammen mit dem abgeschmolzenen Rohr $c\ d$ (Gewicht $= m'$) und notiert die Temperatur t' im Wagekasten während dieser Wägung, sowie den im gleichen Moment herrschenden Barometerdruck b'. Zu welchem Zweck sind die Notierungen von t' und b' erforderlich?

Die zugeschmolzene Kapillare wird schwach angefeilt und die Spitze unter ausgekochtem (?), kaltem Wasser abgebrochen, wobei das Wasser um so vollständiger den Ballon anfüllt, je mehr die Luft in A durch Verdampfen des Chloroforms ausgetrieben war. Bleibt eine Luftblase im Kölbchen, so taucht man dasselbe so weit in das Wasser, dass die im Kolben noch befindliche Luft gerade unter

dem äusseren atmosphärischen Druck steht. Dann hält man die capillare Öffnung zu, dreht den Ballon A so, dass das eventuell vorhandene Luftbläschen in b bis c in die Höhe steigt, hebt den Apparat aus dem Wasser, trocknet ihn ab, und bestimmt das Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons auf einer guten Handwage, oder grösseren analytischen Wage, wobei zugleich mit dem Ballon die abgebrochene Spitze und das Stück $c\,d$ auf die Wagschale gebracht werden — Gewicht $= M'$. Der Ballon wird hierauf durch Einspritzen von Wasser vollständig angefüllt und sein Gewicht, inklusive der zugehörigen Stücke jetzt $= M$ gefunden.

$\lambda' =$ Dichtigkeit der Luft, entsprechend t'^0 und b' mm.

$Q =$ Dichtigkeit des zur Füllung des Ballons angewandten Wassers (oder Quecksilbers).

$3\beta = \frac{1}{40000} =$ kubischer Ausdehnungscoëffizient des Glases.

$$d = \frac{(m' - m)\frac{Q}{\lambda'} + M' - m'}{(M - m)\frac{b}{b'}\frac{1 + 0{,}003665\,t'}{1 + 0{,}003665\,t}[1 + 3\beta(t - t')] - (M - M')}.$$

Bedeutung der einzelnen Teile obiger Formel? Diese Formel vereinfacht und die Fehlerquellen verringern sich, wenn man $M = M'$ setzen kann, was der Fall ist, wenn sich der Ballon A beim Abbrechen der Spitze c unter Wasser vollkommen mit Wasser anfüllt. Man erreicht dieses, wenn man nach Verdampfen der zuerst in den Ballon eingesogenen Flüssigkeit das Rohr $c\,d$ mit vorgewärmtem Chloroform zum Teil anfüllt und den Apparat mit Stativ aus dem warmem Wasser heraushebt, bis das Chloroform gerade vollständig durch c eingetreten ist. Man verdampfe abermals und kann durch ein- oder zweimalige Wiederholung dieser Operation alle Luft aus A und $b\,c$ austreiben. Falls

genügend Material vorhanden, ist für genaue Bestimmungen das zuletzt angegebene Verfahren zu empfehlen, zumal es die Ausführung der Wägungen und die Rechnung vereinfacht. In diesem Falle ist die Dampfdichte

$$d = \left(\frac{m' - m}{M - m} \cdot \frac{Q - \lambda'}{\lambda'} + 1\right)\left[1 - 3\beta(t - t')\right]\frac{b'}{b}\frac{1 + 0{,}003665 \cdot t}{1 + 0{,}003665 \cdot t'}.$$

Wie gross wurde nach obigem Versuch das Molekulargewicht des Chloroforms gefunden?

Bei allen Dampfdichtebestimmungen ist darauf zu achten, dass der Dampf, dessen Gewicht, oder Volumen man bestimmt, sich im normalen Gaszustande (?) befindet, denn nur in diesem Falle ist der Satz von AVOGADRO zur Berechnung des Molekulargewichtes aus der Dichte anwendbar. Für jede Substanz giebt es einen gewissen Temperaturintervall, innerhalb welchem die Dampfdichte der Substanz mit steigender Temperatur abnimmt; das ist das Dissociationsgebiet des Dampfes. Will man das unbekannte Molekulargewicht einer neuen Verbindung sicher ermitteln, so muss man daher bei zwei verschiedenen Temperaturen die Dampfdichte nehmen; nur in dem Fall, dass bei zwei Temperaturen dasselbe *d* gefunden wird, darf man diesen Wert zur Berechnung des Molekulargewichtes verwenden. Als Heizflüssigkeit kann man sich einer Anzahl von Körpern bedienen, deren Siedepunkte im Anhang am Schluss des Buches aufgeführt sind.

Um höhere Temperaturen zu erreichen, benutzt man einen PERROTschen Ofen.

Soll die Dichte einer Substanz, deren Dämpfe sich mit dem Sauerstoff der Luft zersetzen, nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. MEYER bestimmt werden, so ist vor Beginn der Bestimmung die Luft aus dem Apparat

durch Einleiten von Stickstoff, oder von Kohlensäure zu verdrängen. Dissociirt eine Substanz beim Verdampfen schon an und für sich, so ist ihre Dampfdichte nach der Methode von A. W. Hofmanr unter vermindertem Druck, eventuell unter Benutzung eines noch längeren Barometerrohres, als oben angegeben, zu bestimmen.

Verwertung der Dampfdichtebestimmungen zur Ermittelung der Wertigkeit eines Elementes; Beispiele.

Aus wie vielen Atomen bestehen die Molekel von Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Phosphor, Arsen, Zink, Quecksilber nach den Dichtebestimmungen dieser Körper im normalen Gaszustande?

2. Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung ihrer Lösungen.

Löst man eine Substanz in einer Flüssigkeit auf, so wird der Gefrierpunkt der letzteren annähernd proportional der Menge aufgelöster Substanz erniedrigt.

Bringt man verschiedene Körper in Mengen, die dem Verhältniss ihrer Molekulargewichte entsprechen, in gleich grossen Mengen desselben Lösungsmittels zur Lösung, so wird der Gefrierpunkt des Lösungsmittels in den verschiedenen Fällen eine gleich grosse Erniedrigung erfahren (Coppet, Raoult). Diejenige, welche eintritt, wenn man Molekulargewichtsgramme (?) in 100 g Lösungsmittel auflöst, nennt man „molekulare Gefrierpunktserniedrigung“ = K. Diese Konstante ist für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten bestimmt.

Inwiefern ist K abhängig vom Lösungsmittel, und wie heisst das Raoultsche Gesetz?

...ung von Naphtalin

... BECKMANN.

...s käuflichem Eis-

...erenlassen (?) voll-

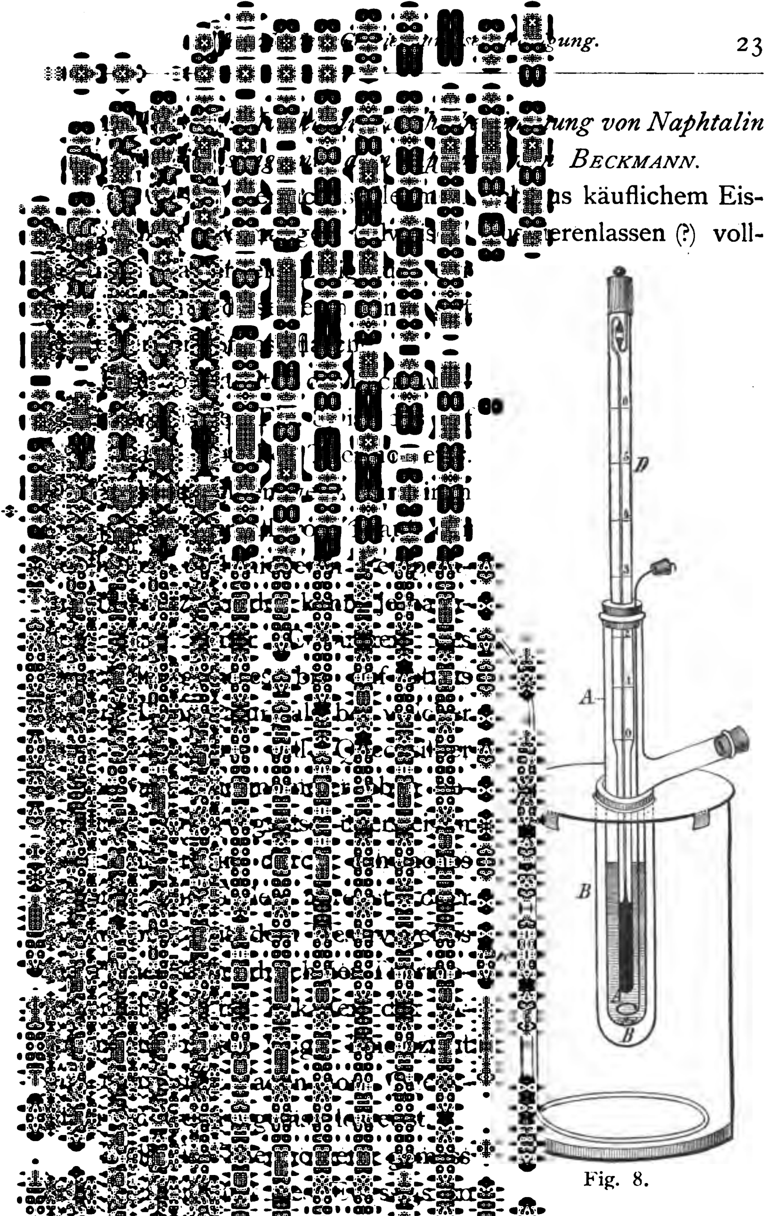


Fig. 8.

...r von 16—17° auf

...teht. Dann bringe

in das leere trockene Gefäss *A*, dessen beide Öffnungen verkorkt sind, zur Wägung, fülle es zur knappen Hälfte mit Eisessig und wäge das verkorkte Gefäss abermals; die Gewichtsdifferenz giebt die Menge *(G)* des angewandten Lösungsmittels an.

Man werfe einige scharfkantige Platinschnitzel in das Gefäss (?), setze den Rührdraht und das Thermometer *D* in der in der Figur verzeichneten Weise in *A* ein; das seitliche Ansatzrohr von *A* bleibt verschlossen. Das becherförmige Gefäss *C* ist vollständig mit Eiswasser und Stückchen von Eis gefüllt, und der Apparat *A* wird in das ins Eiswasser hineinragende Rohr *B* gesenkt. Welchen Zweck hat *B*?

Der grosse Rührer in *C*, sowie der kleine Rührer in *A* werden regelmässig in Bewegung gehalten; der Faden des Thermometers sinkt, bis die Ausscheidung des Lösungsmittels beginnt. Von diesem Moment an steigt der Quecksilberfaden um einen kleinen Intervall (?) und fällt dann abermals durch Erkalten der erstarrten Masse. Der beim vorübergehenden Steigen des Thermometers erreichte höchste Punkt wird als Gefrierpunkt des Lösungsmittels notiert. Der Apparat *A* wird aus *B* herausgehoben, der Eisessig durch leichtes Anwärmen des Apparates mit der Hand zum vollständigen Schmelzen gebracht und die Gefrierpunktsbestimmung noch ein- oder zweimal vorgenommen. Der Gefrierpunkt *t* wird als bekannt angesehen, sowie zwei hintereinander ausgeführte Bestimmungen dasselbe Resultat ergeben haben.

Das Naphtalin befindet sich in einem Wageröhrchen, das länger ist als das am Apparat *A* vorhandene seitliche Ansatzrohr. Durch dieses werden ungefähr 0,5 g Substanz *(g)* in den Eisessig eingewogen; das Thermometer wird hierbei für einen Moment aus *A* soweit herausgehoben, dass

das Naphtalin nicht gegen Teile des Thermometers fällt, welche späterhin nicht in den Eisessig tauchen. Nachdem alle Substanz sorgfältig zur Lösung gebracht ist, wird eine Gefrierpunktsbestimmung der Auflösung in beschriebener Weise ausgeführt und die Bestimmung wiederholt, um zwei übereinstimmende Werte zu erhalten. Gefundener Gefrierpunkt $= t_1$.

$t - t_1 =$ Gefrierpunktserniedrigung für Auflösung von g Gramm Substanz in G Gramm Lösungsmittel.

Da die Konstante K (molekulare Gefrierpunktserniedrigung) durch Untersuchung einer Lösung, die 100 g Lösungsmittel enthielt, gefunden ist, so rechnet man den Naphtalingehalt der obigen Eisessiglösung zunächst auf 100 g Lösungsmittel um

$$g : G = x : 100$$

$$x = 100 \frac{g}{G}$$

Entspräche zufällig $100 \frac{g}{G}$ in Grammen dem Molekulargewicht (m) der untersuchten Substanz, so würde nach dem Coppet-Raoultschen Satz bei dem Versuch direkt die Gefrierpunktserniedrigung K beobachtet worden sein; in der That wurde jedoch nur eine solche von $(t - t_1)$ gefunden.

$$100 \frac{g}{G} : (t - t_1) = m : K$$

$$m = 100\, K \frac{g}{G(t - t_1)}.$$

Nach dieser Methode ist das Molekulargewicht einer Substanz nur in verdünnten Lösungen bestimmbar; bei Untersuchung konzentrierterer Auflösungen findet man zu hohe Werte (?). Man werfe deshalb nach Beendigung obiger Bestimmung durch das seitliche Ansatzrohr von A abermals ca. 0,5 g Naphtalin ein und führe eine zweite Molekular-

gewichtsbestimmung aus; *g* ist jetzt gleich der Summe der bei beiden Versuchen eingeführten Naphtalinmengen. Haben beide Bestimmungen von *m* annähernd den gleichen Wert ergeben, so ist hierdurch allein der Beweis erbracht, dass man unter richtigen Versuchsbedingungen gearbeitet hat; ergab die zweite Bestimmung einen bedeutend höheren Wert für *m* als der erste Versuch, so ist eine neue Bestimmung mit bedeutend geringeren Substanzmengen auszuführen. Es ist deshalb zu empfehlen, stets 2 bis 3 Gefrierpunktsbestimmungen von Lösungen wachsender Konzentration hintereinander vorzunehmen.

Obiges Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung ist nicht anwendbar, wenn das Lösungsmittel chemisch auf die zu untersuchende Substanz einwirkt, oder wenn in beträchtlichem Masse sich die Molekel des Lösungsmittels an die in das Lösungsmittel gebrachten Substanzmolekel anlagern. Um sich bei Untersuchung unbekannter Verbindungen gegen letztere Einflüsse zu schützen, thut man daher gut, die Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Obige Methode der Molekulargewichtsbestimmung findet häufige Anwendung bei Untersuchung indifferenter organischer Verbindungen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung von Salzen, starken Säuren, oder Basen in verdünnten wässerigen Lösungen ist die Methode der Gefrierpunktsbestimmung zumeist nicht verwendbar. Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Dissociationshypothese verdünnter Auflösungen?

12. Versuch: Molekulargewichtsbestimmung von Azobenzol in Phenollösung mit dem EYKMAN*schen Apparat.*

Eine Reihe von Körpern mit höherem Schmelz-, beziehungsweise Gefrierpunkt besitzt eine verhältnismässig grosse molekulare Gefrierpunktserniedrigung *(K)*. Kann man

w. als Lösungs-
feinen Thermo-
heren Apparates
in $\frac{1}{10}$ Grade ge-
BECKMANNschen
ss zur Aufnahme

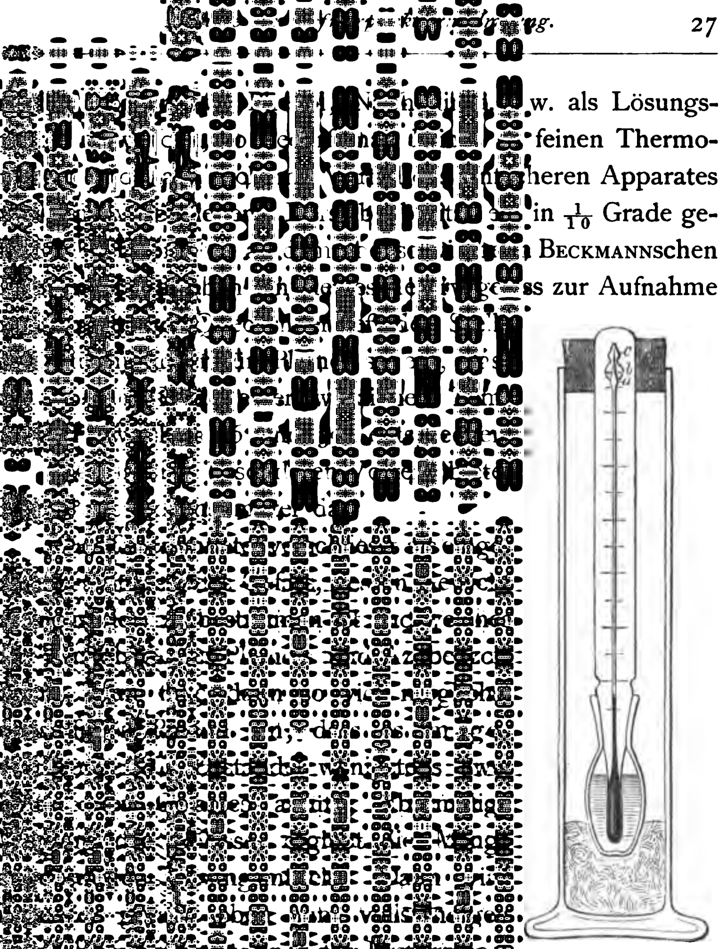


Fig. 9.

, in einen Glas-
strument in be-
nftem Hin- und
Lösungsmittels
überlassen und
bei Versuch 11

3. Molekulargewichtsbestimmung eines Körpers durch Siedepunktsbeobachtung seiner Lösungen.

Löst man einen festen Körper in Wasser, oder einem anderen Lösungsmittel, so besitzt diese Auflösung einen höheren Siedepunkt, als das Lösungsmittel selbst, d. h. durch Auflösen der Substanz wird der Dampfdruck (?) der Lösung vermindert. Wie gross ist der Dampfdruck einer Lösung bei ihrem Siedepunkt?

Die Abhängigkeit der Dampfdruckspannung, beziehungsweise des Siedepunktes einer Lösung von der Menge aufgelöster Substanz kann auf zwei Wegen bestimmt werden:

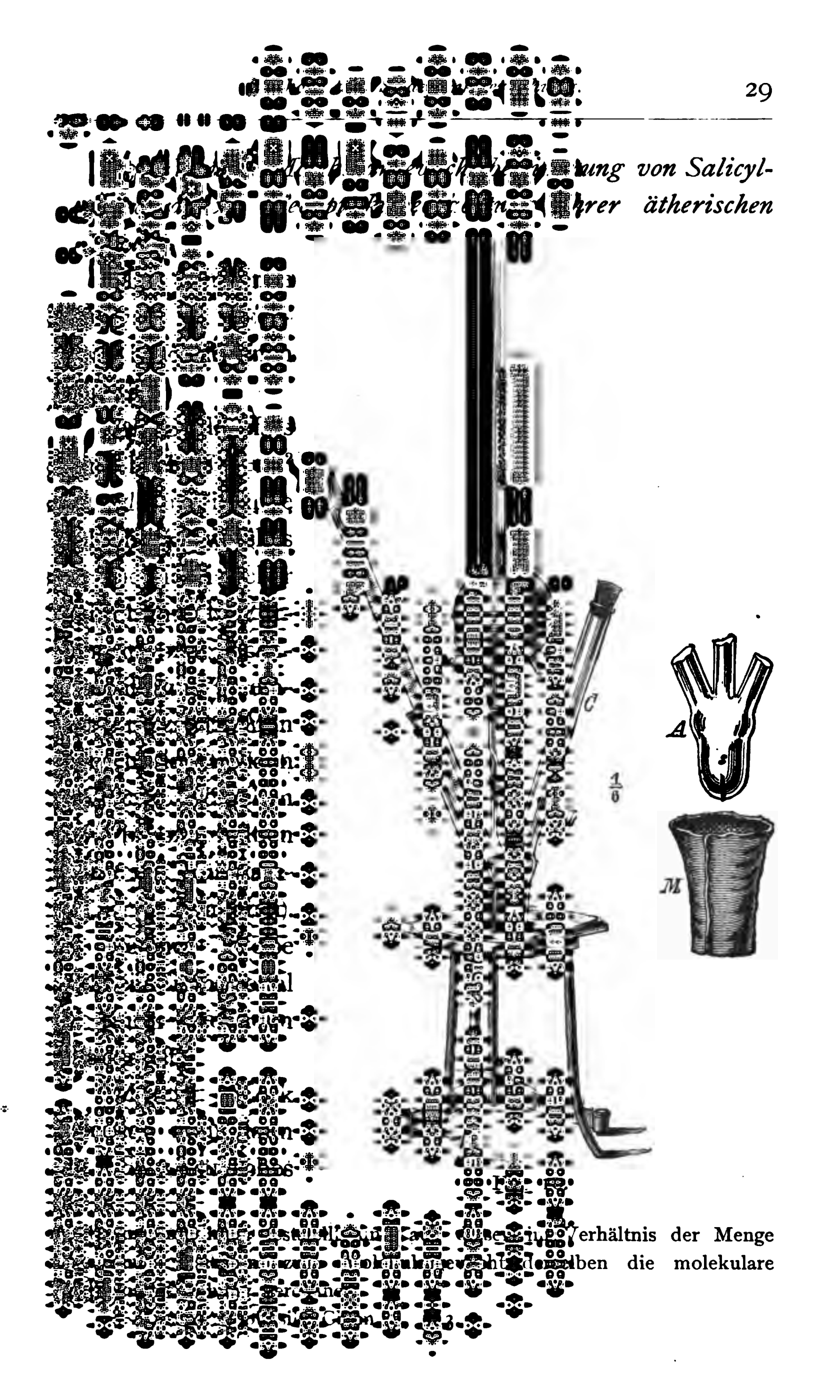
1. Durch direkte Bestimmung des Siedepunktes der Lösung und des Lösungsmittels, d. h. Temperaturbestimmungen bei gleichem Dampfdruck,
2. durch Dampfdruckbestimmung bei gleichen Temperaturen.

„Die Verminderung des Dampfdruckes, oder die Erhöhung des Siedepunktes eines Lösungsmittels durch aufgelöste Stoffe ist proportional der Menge aufgelöster Substanz.“ (Wüllner, Raoult, Beckmann.)

Löst man analog wie bei der Ermittelung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht einer Substanz, in Grammen ausgedrückt, in 100 Grammen Lösungsmittel auf und bestimmt die hierdurch hervorgerufene Erhöhung des Siedepunktes der Lösung, so gelangt man zu einer für das Lösungsmittel charakteristischen, annähernd konstanten Grösse, die unabhängig ist von der Natur der aufgelösten Substanz; diese Konstante — *Ks* — nennt man nach Beckmann „molekulare Siedepunktserhöhung.“[1]

[1] Dieselbe wird in Wirklichkeit experimentell so ermittelt, dass man für eine Auflösung von Dezigrammen, oder nur wenigen Grammen Substanz bekannten Molekulargewichtes in 100 Grammen Lösungsmittel die

... *ung von Salicyl-* ... *ihrer ätherischen* ...



... Verhältnis der Menge ... selben die molekulare ...

Thermometer in dem weiteren Röhrenansatz so, dass es die Granaten fast berührt, und ferner im mittleren Tubus *b* das Rückflussrohr *B* in der Weise, dass das Dampfloch *d* als Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht. Zugleich ist das Rückflussrohr um seine Axe so zu drehen, dass es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das Einbringen der Substanz durch *C* hindert.

In dieser Beschickung wird der Apparat in ein Becherglas gestellt, auf einer guten Hand- oder Standwage auf Dezigramme genau tariert und mit so viel Äther angefüllt, bis das Thermometergefäss ganz eingetaucht ist. Nachdem das Gewicht des eingefüllten Äthers ($= G$) festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen, sowie um den unteren Teil der Röhren einen Mantel *M* aus Asbestgewebe, der unten durch Stellen des ganzen Apparates auf eine doppelte Asbestplatte, und oben durch Ausstopfen mit Watte abgeschlossen wird.

Als Wärmequelle diene für den leichtsiedenden Äther eine kleine leuchtende Flamme, welche ein Bunsenbrenner nach entfernter Brennerröhre liefert. Man erwärme langsam und vorsichtig zum Sieden und erhalte die Flüssigkeit eben im Sieden, so dass 6—10 Tropfen per Minute vom Rohr des Kühlers in den Vorstoss *B* abtropfen. Das Thermometer steigt langsam längere Zeit (über eine Stunde) und die Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels wird erst als beendigt angesehen, wenn sich die Temperatur innerhalb 10—15 Minuten nicht mehr ändert. Gefundener Siedepunkt $= t$.

Zur Einbringung der Substanz ist es nicht erforderlich, das Lösungsmittel zunächst erkalten zu lassen; man lüfte

möglichst kurz den Stopfen des Rohres *C* und werfe den zu analysierenden Körper hinein. Feste Körper werden wenn möglich mit der Pastillenpresse zusammengepresst und in einem Stück eingeworfen, oder aus einem längeren Wägeröhrchen in *C* eingewogen. Eventuell oben in *C* haften gebliebene Substanztheilchen werden dann bei weiterem Sieden der Flüssigkeit in *A* durch Dämpfe des Lösungsmittels, welche sich oben in *C* kondensieren, verhältnismässig bald mit hinuntergespült. Für zähflüssige Substanzen bedient man sich eines dem Apparat beigegebenen Ventileimerchens (Fig. 11) und für gewöhnliche Flüssigkeiten der Einfüllpipette (Fig. 12).

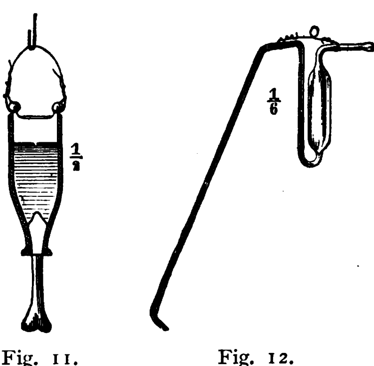


Fig. 11. Fig. 12.

Nach vollständiger Auflösung der Substanz wird eine zweite Siedepunktsbestimmung in der gleichen Weise vorgenommen; gefundener Siedepunkt $= t_1$.

$$t_1 - t = \text{gefundene Siedepunktserhöhung.}$$

$$g : G = x : 100,$$

d. h. $100 \frac{g}{G}$ gr Substanz, in 100 gr Äther aufgelöst, bewirkten eine Siedepunktserhöhung von $(t_1 - t)^0$,

Ks, molekulare Siedepunktserhöhung für Äther $= 21 \cdot 1^0$

$$100 \frac{g}{G} : (t_1 - t) = m : Ks$$

$$\text{Molekulargewicht } m = 100\, Ks \frac{g}{G(t_1 - t)}.$$

In welchen Fällen ist die Methode der Siedepunktsbeobachtung von Auflösungen zur Molekulargewichtsbestimmung der in Lösung befindlichen Körper nicht zu verwenden?

Anhang.

Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten.

Definition von Elektrolyt und Nichtelektrolyt. Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten wird nicht unter Benutzung eines g e w ö h n l i c h e n Stromes, sondern nach F. KOHLRAUSCH durch W e c h s e l s t r o m ermittelt. Welchen Zweck hat die Benutzung des Wechselstromes in diesem Falle?

Die Leitfähigkeit wird durch Widerstandsbestimmung der Elektrolyte nach Vergleich mit einem bekannten Vergleichswiderstand gefunden, mit einem Apparat, welcher in beifolgender Fig. 13 von W. OSTWALD schematisch wiedergegeben ist. — Ein kleines Chromsäuretauchelement (Nr. 5 in Fig. 13) und ein kleiner Induktionsapparat (Nr. 6) liefern den Strom, welcher durch eine Messbrücke (Nr. 3) geht. Diese besteht aus einem 1 m langen, iridiumhaltigen Platindraht und zugehöriger Millimeterskala. Mit dem Draht der Messbrücke sind verbunden:

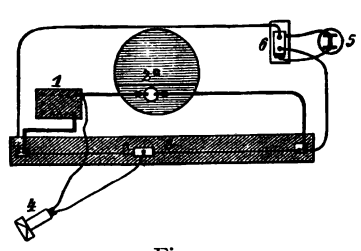


Fig. 13.

1. Widerstandskasten (Nr. 1), welcher den Vergleichswiderstand liefert, und

2. das Widerstandsgefäss (Nr. 2 der Figur), welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösung dient und sich eventuell in einem Thermostaten befindet.

Nr. 1 und 2 sind verbunden, so dass der Kreis von Versuchslösung (2), Vergleichswiderstand (1) und Messbrücke (3) geschlossen ist. In diesen Kreis wird ein Telephon mit den beiden Drähten so eingeschaltet, dass der Strom einerseits durch den Elektrolyt und einen Teil des Drahtes der Messbrücke, andererseits durch den anderen Teil der Messbrücke und den Widerstandskasten geht. Die Berührungsstelle des Telephondrahtes und Messdrahtes ist durch Schlittenvorrichtung in messbarer Weise verschiebbar. Ist das Verhältnis der Widerstände in 1 und 2 gleich dem Verhältnis der beiden Abschnitte, in welche die Messbrücke durch den verschiebbaren Kontakt geteilt wird, so schweigt das Telephon (?). Bei Einstellung auf diesen Punkt ist die molekulare Leitfähigkeit der Auflösung eines Elektrolytes:

$$\mu = k \frac{v \cdot a}{w \cdot b};$$

hierbei ist v = Anzahl der Liter, welche Molekulargewichtsgramme des Elektrolytes enthalten, w = eingeschalteter Vergleichswiderstand, a = linker Abschnitt der Messbrücke bis zur Kontaktschneide, b = rechter Abschnitt des Platindrahtes, welcher Teil zum Elektrolyt führt, k = Widerstandskapazität des Messgefässes. Begründung obiger Formel.

14. Versuch: Bestimmung der Widerstandskapazität des Messgefässes; Konstante k.

Stelle $\frac{1}{50}$ Normal-Chlorkaliumlösung her, für welche nach KOHLRAUSCH $\mu = 112{\cdot}2$ bei 18° ist. Diese Lösung wird bei 18° in den Apparat verbracht, dann auf Aufhören des Telephongeräusches eingestellt und alle abgelesenen Grössen

in obige Gleichung eingesetzt. Aus dieser lässt sich dann *k* berechnen.

15. Versuch: Bestimmung der Leitfähigkeit einer Kaliumsulfatlösung.

Nachdem die Konstante *k* aus dem 14. Versuch bekannt ist, kann μ in gleicher Weise ermittelt werden. Bestimme die Leitfähigkeit an einer Kaliumsulfatlösung, welche $\frac{1}{20}$ des Molekulargewichtes von K_2SO_4 in 1 l gelöst enthält.

Die Leitfähigkeit ist abhängig von dem Dissociationszustand (?) des Elektrolytes und nimmt mit wachsender Verdünnung der Auflösungen gegen einen Maximalwert, der bei grösserer Verdünnung nicht überschritten wird, zu. Dies ist ein Zeichen, dass die Bildung von elektrolytischen Teilmolekeln beim Verdünnen der Lösung stehen geblieben ist. Verwendung der Leitfähigkeitsbestimmungen zum Aufschluss über die Konstitution der Elektrolyte.

III. Kapitel.

Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme.

Maasseinheit bei Wärmemessungen ist eine Kalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g Wasser von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen.

Diejenige Anzahl von Kalorien, welche man verbraucht, um 1 g irgend eines anderen Körpers von 0^0 auf 1^0 zu erwärmen, ist der Ausdruck für die spezifische Wärme dieses Körpers.

Was ist „Wärmekapazität" eines Körpers und woher stammt dieser Ausdruck?

Beispiel: Wie gross ist die Wärmekapazität von 56 g eines Körpers, dessen spezifische Wärme = 0,5 ist?

Definition von mechanischem Wärmeäquivalent?

Prinzip der Bestimmung der spezifischen Wärme nach der Mischungsmethode: Man erwärmt gewogene Gramme (M) eines Körpers, dessen spezifische Wärme (c) bestimmt werden soll, auf T^0, wirft den Körper in m Gramme Wasser von der niedrigeren Temperatur t^0. Unter Umrühren nimmt das Wasser so viel Wärme auf, als der Körper abgiebt; höchster Stand des im Wasser befindlichen Thermometers: $t_1{}^0$.

Wie gross berechnet sich aus diesen Daten die spezifische Wärme c des untersuchten Körpers?

Prinzip der Eiskalorimetrie nach BUNSEN: dieselbe beruht darauf, dass 1 g Eis von 0^0 zur Umwandlung in 1 g Wasser von 0^0 80,03 Kalorien verbraucht — latente Schmelzwärme — und hierbei eine Kontraktion von 0,09069 cc erleidet. Wird die Volumverminderung, welche beim Schmelzen einer bestimmten Menge Eis eintritt, empfindlich messbar gemacht, so wird hierdurch zugleich die vom Eis beim Schmelzen aufgenommene Wärme gemessen:

0,09069 cc Kontraktion entsprechen 80,03 Kalorien
1 cc „ entspricht 882,5 Kalorien.

16. Versuch: Bestimmung der spezifischen Wärme von Platin mit dem Eiskalorimeter nach BUNSEN.

Das Eiskalorimeter (siehe Fig. 14) besteht im Wesentlichen aus einem birnförmigen Gefäss A, in welches oben ein Rohr B von der Form eines grösseren Reagenszylinders eingeschmolzen ist. Unten steht A in Verbindung mit einem U-förmig gebogenen Rohr C, in welches bei der Erweiterung (oberes C in der Figur) das Trichterrohr D—D eingeschliffen ist.

Zunächst fülle man A mit luftfreiem Wasser an: nach Entfernung des Trichterrohres D mit zugehörigem Dreiweghahn H und Messrohr M lege man den Apparat so, dass C über A ist und fülle das Instrument zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser. Der Apparat wird dann, mit den Mündungen nach unten gekehrt, in ein Stativ eingespannt, die Mündung von C in Wasser, welches in einem Becherglase in stetem Sieden erhalten wird, eingetaucht und das in A befindliche Wasser unter sehr vorsichtigem Erwärmen

… umens verdampft
… t ist (?). Entfernt
… ndlichen Wassers
… ument von selbst

… at dann aufrecht,
… fülle frisch aus-

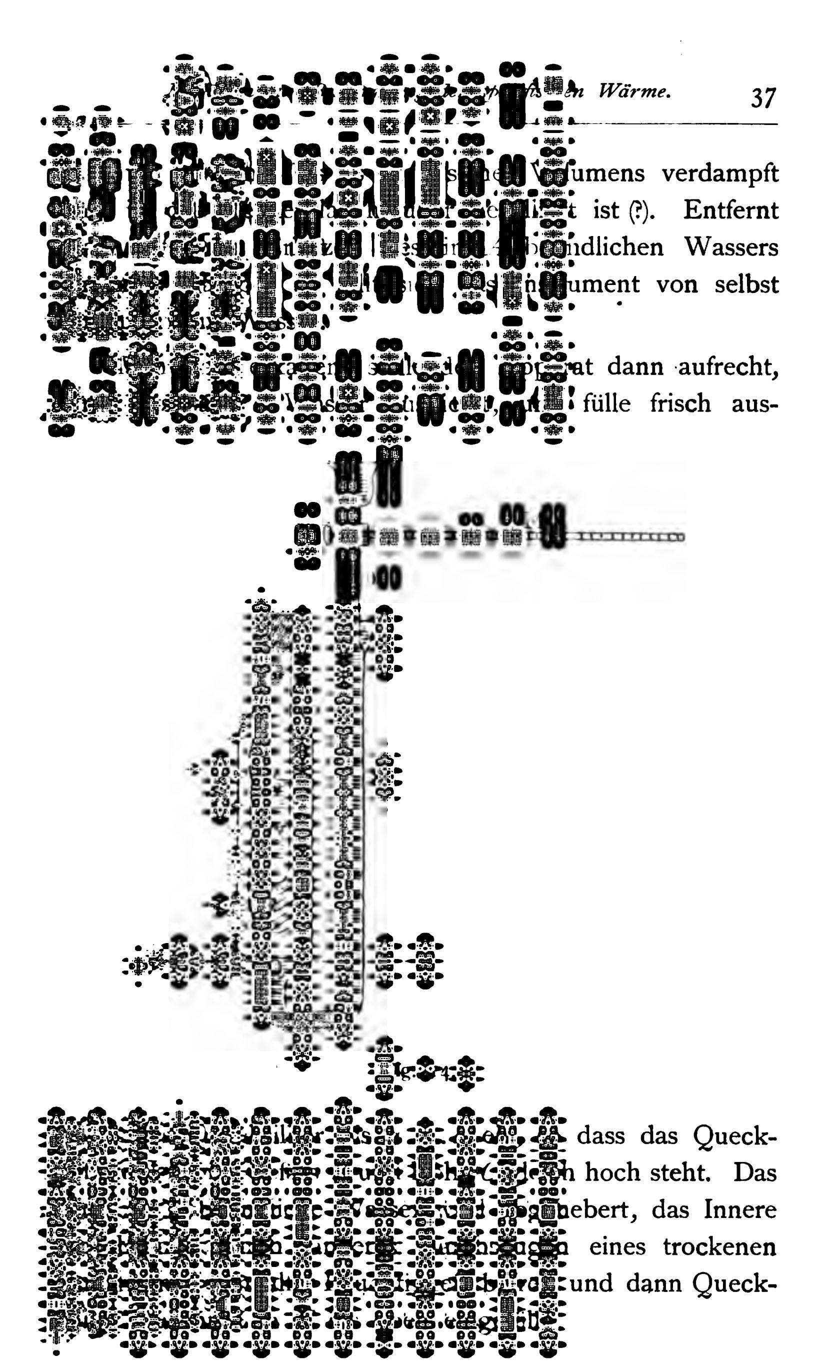


Fig. …

… dass das Queck-
… h hoch steht. Das
… ebert, das Innere
… eines trockenen
… und dann Queck-

Hierauf bringe man etwas über die Hälfte des in *A* befindlichen, luftfreien Wassers zum Gefrieren und zwar so, dass sich ein Eiszylinder um *B* ansetzt. Zu diesem Zweck fülle man in *B* etwas Alkohol und senke in denselben wiederholt ein Reagensglas mit einer Kältemischung (Schnee und Chlorcalcium), oder man giesse 15—20 cc flüssiges Ammoniak in *B* und lasse verdunsten.

Nachdem der Eiszylinder *E* gebildet ist, entferne man alle Flüssigkeitsreste aus *B* mit einer Pipette und fülle hierfür reines Wasser von 1—2^0 bis *b* ein. Hierdurch wird bei Abkühlung des Wassers *W* auf 0^0 das dem Gefässe *B* zunächst befindliche Eis geschmolzen, um etwa vorhandene Spannung der Eisoberfläche aufzuheben. Hierauf setze das Trichterrohr *D* unter Quecksilber bei *C* ein, fülle das Rohr und den Trichter von *D* mit Quecksilber, lasse durch den Dreiweghahn von oben aus einen Quecksilberfaden in das Messrohr *M* einfliessen und verbinde nach Drehung des Hahnes *H* um 180^0 das Innere von *M* mit dem Quecksilber *Q* des Kalorimeters. Wird dann durch Einwerfen eines erwärmten Gegenstandes in das Wasser *W* von 0^0, der Gegenstand selbst auf 0^0 abgekühlt und eine entsprechende Menge Eis zum Schmelzen gebracht, so macht sich die eintretende Kontraktion durch Steigen des Quecksilbers bei *a*....*a* und Bewegung des Quecksilberfadens in *M* in der Richtung gegen *D* hin bemerkbar. Durch die Grösse dieses Quecksilberlaufes (Skalengang) wird die von dem zu untersuchenden Körper abgegebene Wärmemenge und somit seine spezifische Wärme gemessen.

Zu diesem Zweck hat man schon vor der Füllung des Apparates mit Wasser vom Trichter *D* aus in das geteilte Rohr *M* etwas Quecksilber eintreten lassen, ferner beobachtet, dass dasselbe einen Faden von *n* Skalenteilen ausmacht und

nach dem Ausfliessen in ein Wägeröhrchen g Gramme wiegt. Das Volumen r eines Skalenteiles ist dann:

$$r = \frac{g}{13{,}5959 \cdot n}.$$

Nach der von Bunsen festgestellten Beziehung zwischen Kontraktion und aufgenommener Wärme (siehe oben) ist dann der „Wärmewert“ eines Skalenteiles:

$$W = \frac{882{,}5 \cdot g}{13{,}5959 \cdot n}.$$

Wirft man einen Körper (spezifische Wärme $= c$) vom Gewicht G und der Temperatur T in das Kalorimeter ein und hat einen Ausschlag von S Skalenteilen, so ist

$$S \cdot W = c \cdot G\, T,$$

oder die spezifische Wärme

$$c = \frac{S \cdot W}{G \cdot T}.$$

Zu einer genauen spezifischen Wärmebestimmung verpacke man den Apparat, sowie der Eiszylinder gebildet und in C das Quecksilber eingefüllt ist, sorgfältig in einen Thermostaten von 0^0 (Füllung des Thermostaten?). Die Zimmertemperatur befinde sich am besten nur wenige Grade über 0^0 und nie unter 0^0 (?).

Vor der eigentlichen Bestimmung überlasse man den Apparat 2—3 Tage sich selbst, fülle nur reinen Schnee, oder chemisch reines Eis in den Thermostaten nach. Zumeist unter Rücklauf des Quecksilberfadens in M gelangt der Apparat allmählich zu einer fast konstanten Temperatur. Hat sich der Quecksilberfaden in M fast bis an D zurückgezogen, so lasse man aus dem Trichter eine neue Quantität einfliessen und verbinde diese durch Drehung des

Hahnes *H* wieder mit *C*. Notiere dann jede halbe Stunde den Stand des Quecksilbers und beginne mit der Erhitzung des zu bestimmenden Platinbleches, sowie der Skalengang = 0 ist, oder nur mehr wenige Skalenteile per halbe Stunde beträgt.

Verwende 0,5—1 g Platinblech zur Bestimmung und erhitze dieselben in einem Apparat der abgebildeten Form (Fig. 15) eine Stunde lang auf 100° [1]. Diese Anordnung ist von L. F. Nilson und O. Pettersson angegeben und gestattet, während die in einer Retorte befindliche Erhitzungsflüssigkeit im Sieden bleibt, den Apparat durch eine einfache Drehung aus der Stellung *a* in Stellung *b* zu bringen und sicher den erhitzten Körper in das Kalorimetergefäss *B* einzuwerfen.

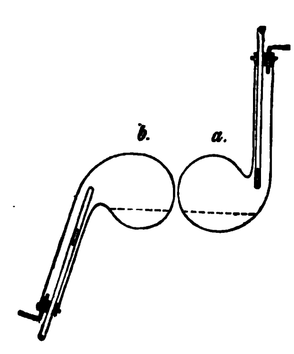


Fig. 15.

Man notiere den Stand des Quecksilbers in *M*:

1. eine halbe Stunde vor Einwerfen des Körpers,
2. im Moment des Einwerfens,
3. eine halbe Stunde nach dem Einwerfen der Substanz,
4. eine ganze „ „ „ „ „ „

Die Differenz zwischen Ablesung 2 und 3 ergiebt den durch Einführen der Substanz in das Kalorimeter bewirkten Ausschlag. Diese Grösse ist zu korrigieren, indem das Mittel aus den beiden Differenzen zwischen den Ablesungen 1 und 2, sowie 3 und 4 als mittlerer Skalengang in Rechnung gebracht wird.

[1] Das Kalorimeter ist hierbei sorgfältigst durch zwischengestellte Asbestpappen vor Wärmestrahlung zu schützen.

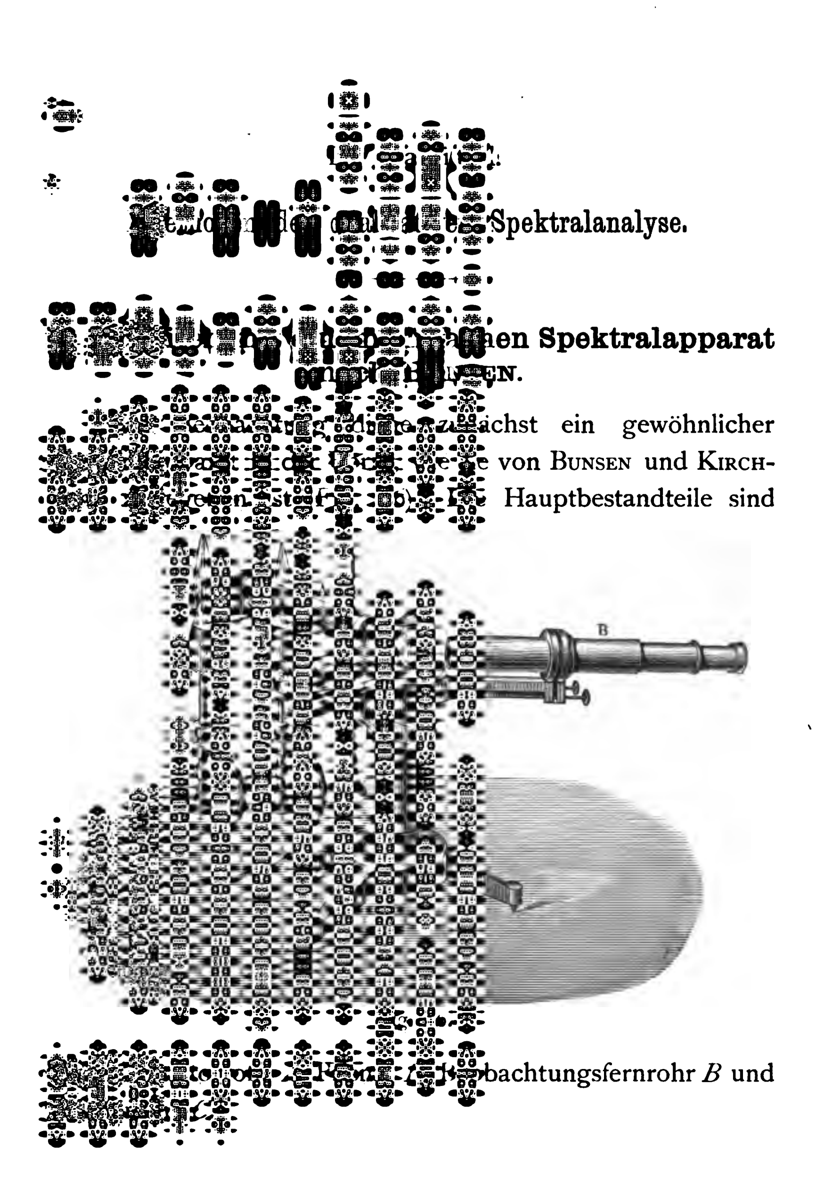
Beziehung zwischen spezifischer Wärme und den Atomgewichten der Elemente — Gesetz von Dulong und Petit — einfache Definition von Atomwärme. Welche Elemente fügen sich am wenigsten dem Dulong-Petitschen Gesetz?

Definition von Äquivalentgewicht und von Atomgewicht der Elemente. Wie bestimmt man das Äquivalentgewicht eines Elementes, und welche verschiedenen Wege giebt es, um aus dem Äquivalentgewicht das Atomgewicht abzuleiten?

... Spektralanalyse.

... en Spektralapparat ... EN.

... chst ein gewöhnlicher ... e von BUNSEN und KIRCH- ... Hauptbestandteile sind



... bachtungsfernrohr B und

Das Kollimatorrohr ist zunächst dem Prisma durch eine Linse, am anderen Ende durch einen WOLLASTONschen Spalt abgeschlossen. In welcher Entfernung von der Linse soll sich der Spalt befinden? Zweck des Kollimators?

Definition von Ablenkung und von Dispersion; Unterschied zwischen Crown- und Flintglas in Bezug auf chemische Zusammensetzung und optische Eigenschaften? — Die Dispersion eines Prismas wächst mit der Grösse des brechenden Winkels. Weshalb bedient man sich zumeist der 60° Prismen und nicht solcher mit grösserem brechenden Winkel? Das Prisma *P* lenkt die aus *A* kommenden Strahlen nach *B* ab und dispergiert dieselben zugleich.

Das Beobachtungsfernrohr *B* ist ein achromatisches Fernrohr von durchschnittlich siebenmaliger Vergrösserung, das bei Einstellung auf ∞ (?) im Stande ist, parallel aus dem Kollimator austretende und nach der Ablenkung durch *P* parallel auf *B* auffallende Strahlen gleicher Farbe zu einer Linie zu vereinigen. Die Spektrallinien sind farbige Abbilder des Spaltes.

Um die Erscheinungen im Gesichtsfeld von *B* ihrer gegenseitigen Lage nach messen zu können, bedient man sich des Skalenrohres *C*. Dasselbe enthält eine Skala *S* und eine Sammellinse. *S* stehe im Brennpunkt dieser Linse; Begründung.

Der Gang der Lichtstrahlen im Spektralapparat ist schematisch zu zeichnen.

17. Versuch: Einstellung eines BUNSENschen Spektralapparates der abgebildeten Konstruktion.

Die vorhandene Einstellung ist zunächst durch willkürliches Drehen und Ausziehen der Rohre *A*, *B* und *C* zu verändern und dann zur Übung die richtige Einstellung der einzelnen Teile des Apparates zu suchen. Das Be-

obachtungsfernrohr *B* ist aus der Fassung herauszuschrauben und mit der Einstellung von *B* zu beginnen. Zur Beleuchtung des Spaltes bediene man sich der durch Kochsalz gelbgefärbten Flamme eines Bunsen-Brenners.

Feste glühende Körper senden Lichtstrahlen aller Brechbarkeiten aus und liefern ein kontinuierliches (?) Spektrum. (Ausnahmen?) Glühende Dämpfe entsenden nur Lichtstrahlen von bestimmter, für die Materie der Dämpfe charakteristischen Brechbarkeit und erzeugen demnach ein diskontinuierliches (?) Spektrum. Erklärung dieser Erscheinungen aus der Atom- und Molekulartheorie, Erklärung dafür, dass jedes Element und jede Verbindung in Dampfform ein charakteristisches Emissionsspektrum besitzen. Verwertung der letzteren Thatsache in der analytischen Chemie: Man versetze den zu untersuchenden Körper in glühenden Dampfzustand, untersuche das ausgesandte Licht spektroskopisch und identifiziere die beobachtete Erscheinung mit den Spektrum bekannter Elemente und Verbindungen durch direkten Vergleich (Prinzip des am Spalt befindlichen Vergleichsprisma?), oder unter Benutzung von vorhandenen Tabellen.

18. Versuch: Graphische Darstellung der Flammenspektren von Na, K, Li, Tl, Ca, Sr, Ba, Bo, Pb, Cu.

Verdampfe die Chloride der aufgeführten Elemente, beim Bor die Borsäure, in der Flamme eines Bunsenbrenners, indem man die Substanz an der Öse eines dünnen Platindrahtes zu einer Perle anschmilzt und in die äussere Oxydationsflamme bringt. Der Draht ist in ein Glasrohr eingeschmolzen und in der in Fig. 17 angegebenen Weise gebogen, um den Rücklauf der Perlen an den kälteren

Teil des Drahtes zu verhindern. Schwermetalle und ihre Verbindungen werden auf einem breitgedrückten Asbestfaden, der in einem Glasrohr steckt, in die Flamme eingeführt.

Die Emissionsspektren (Herkunft dieser Bezeichnung) der aufgeführten Elemente bestehen zum Teil aus scharfen Linien (wovon ist die Breite dieser Linien abhängig?), zum Teil aus breiteren Banden. Wovon hängt es ab, ob ein Körper im glühenden Dampfzustande Linien, oder ob er



Fig. 17.

Spektralbanden, oder ein Gemisch eines Linien- und eines Banden-Spektrums liefert? Man wähle die Breite des Spektralspaltes so, dass die Natriumlinie nur ungefähr $^1/_2$ so breit erscheint wie ein Intervall der Skala.

Alle beobachteten Spektren sind auf käuflichen Skalenstreifen durch Kurven sorgfältig darzustellen, indem die Breite der Linien und Banden auf der Papierskala so breit angegeben wird, wie dieselbe sprechend den Skalenteilen des Apparates beobachtet worden ist, und die Lichtintensität der Linien und Banden durch grössere, oder geringere Entfernung der Kurve von einer, die Skalenstriche unten begrenzenden Horizontalen zum Ausdruck gelangt. Figuren 18—20 sind graphische Darstellungen einiger besonders charakteristischer Formen von Linien und Banden.

Fig. 18 zeigt das Lithiumspektrum mit zwei scharf begrenzten Linien verschiedener Länge, entsprechend der verschiedenen Intensität dieser Linien. Die hellste und am längsten verzeichnete Linie eines Spektrums wird als α-Linie

bezeichnet, die zunächst hellen und an zweiter, dritter Stelle charakteristischen Linien β-, γ-Linien genannt. Die Li_α und Li_β-linien erscheinen in ihrer ganzen Breite als vollständig gleich hell; die graphische Darstellung muss deshalb die Figuren rechts und links durch Senkrechte begrenzen, da die Intensität sofort bis zum Maximum steigt. Die Natriumlinie besitzt die grösste Intensität; man giebt dieser Linie in der Zeichnung eine bestimmte Länge und wählt für die anderen Linien die Entfernung der Kurve von der Skalengrundlinie entsprechend der Länge der Natriumlinie und dem geschätzten Intensitätsverhältniss zwischen *Na*-linie und der zu zeichnenden Linie.

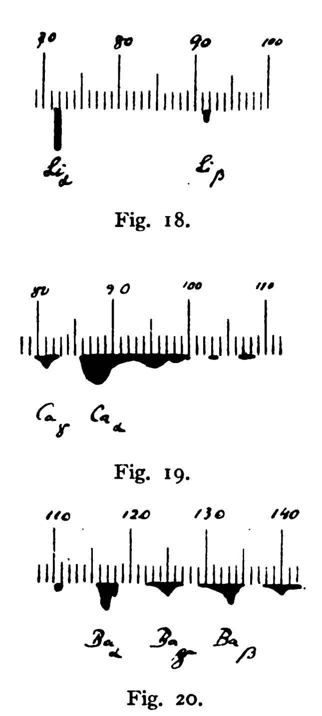

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 19 giebt einen Teil des Calciumspektrums aus den roten Regionen wieder: Spektralbanden, welche sämtlich breiter sind, als ein einfaches monochromatisches Abbild des Spaltes. Die Lichtbande sind nicht scharf begrenzt, die Intensität steigt jedoch ziemlich schnell von beiden Seiten nach der Mitte an. Fig. 20 zeigt eine grüne Region aus dem Baryumspektrum; es treten hier schwache Lichtstreifen, welche in der Mitte von feinen, helleren Linien durchzogen sind, auf.

Ein sorgfältiges Zeichnen der Flammenspektren bietet dem Auge die beste Übung für die schwierigeren quantitativspektralanalytischen Versuche (siehe unten) dar.

19. Versuch: Ausführung von 7 Analysen auf spektroskopischem Wege.

Analyse 1 und 2 sind mit dem zu Versuch 17 und 18 benutzten Apparat auszuführen und dann nochmals mit einem Taschenspektroskop mit gerader Durchsicht (Prinzip desselben?) zu betrachten. Analysen 3—7 sollen möglichst nur unter Benutzung des gradsichtigen Instrumentes gelöst

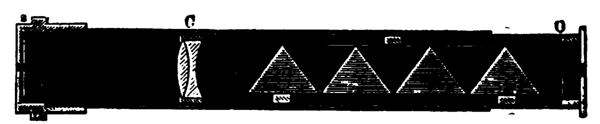


Fig. 21.

werden, so dass man die Fähigkeit erlangt, am Laboratoriumstisch, ohne Benutzung eines Messinstrumentes, mittelst eines Taschenspektroskopes die wichtigsten Elemente zu erkennen. Dieses ist möglich, wenn man beim 18. Versuch neben dem Farbenton besonders die Formen der Banden scharf beobachtet und dem Gedächtnis einprägt.

Ist die Temperatur eines Bunsenschen Brenners zur Verdampfung eines Körpers zu niedrig, so versucht man denselben in einer Wasserstoffflamme zu verdampfen und untersucht mit dem Spektroskop die gefärbte Wasserstoffflamme.

20. Versuch: Beobachtung des Kupfer- und Manganspektrums, erhalten durch Verflüchtigung von Kupferchlorid und Manganchlorür in einer Wasserstoffflamme.[1]

Man bringe die Substanz in ein schwer schmelzbares Kugelrohr, dessen schmaleres Ende durch Ausziehen zu

[1] Die Durchführung der Versuche 20, 21 und 22 wird nur von denjenigen Herrn Studierenden verlangt, welche ihre späteren Studien speziell der anorganischen Chemie widmen wollen.

einer Spitze verengt und zwischen der Spitze und der Kugel rechtwinklig umgebogen ist. Durch das so bereitete Rohr leitet man trockenen Wasserstoff aus einem KIPPschen Apparat, entzünde das Gas an der nach oben gerichteten Spitze des Kugelrohres und bringe die Flamme vor den Spalt des Apparates. Enthält das Glas leichter flüchtige Bestandteile, so sind jetzt schon einige Linien sichtbar; die Lage derselben wird notiert, so dass sie von den später beobachteten Erscheinungen in Abzug gebracht werden können. Man erhitzte hierauf die in der Kugel befindliche Substanz mit einem Bunsenbrenner; dieselbe verdampft in der Wasserstoffatmosphäre verhältnismässig leicht und färbt dann die Wasserstoffflamme.

Dieser und die folgenden Versuche sind mit einem einfachen Spektroskop neuerer Konstruktion auszuführen. Bei diesem besitzen (s. Fig. 16 auf pag. 42) die Rohre *A* und *C* genau die Länge, wie sie den Brennweiten der in diesen Röhren befindlichen Sammellinsen entsprechen. Hierdurch sind die Einstellungen von Spalt und Skala gegeben, zumal auch die richtige Lage von Rohr *C* zur zweiten Prismenfläche bei diesem Apparat fixirt ist. Man hat hier nur die Stellung des Okulars im Beobachtungsfernrohr dem eigenen Auge anzupassen.

Genügt auch die Temperatur einer Wasserstoffflamme nicht, so bedient man sich des elektrischen Funkens, indem man konzentrierte Salzlösungen durch elektrische Entladungen zerstäuben und verdampfen lässt (Methode von LECOQ DE BOIBAUDRAN), oder durch den Funken festes Chlorid in Dampfform überführt (Methode von THALÉN-ÅNGSTRÖM).

21. Versuch: Beobachtung des Zink- und Cadmiumspektrums nach der Methode von LECOQ.[1]

Nach dem LECOQschen Prinzip ist von H. W. VOGEL (Prakt. Spektralanalyse I, 96) ein bequemer „Entlader" konstruiert, den man sich leicht selbst zusammenstellen kann. Nach VOGEL (l. c.) befestigt man in einer zweihalsigen WOULFschen Flasche zwei durchbohrte Korke *a* und *b*, der linke trägt ein Röhrchen *o* von $^1/_2$ cm Aussendurchmesser, in dessen Ende unten ein langer Platindraht *d''* eingeschmolzen ist. Auf dieses halb mit Quecksilber gefüllte Röhrchen setzt man die Probehütchen von Glas *n*, in denen ein kurzer Platindraht eingeschmolzen ist, der unten in das Quecksilber taucht. Über das obere Drahtende stülpt man ein konisches Haarröhrchen *x*, das man durch Ausziehen und Abschneiden dünner Glasröhrchen darstellt. Dasselbe soll etwas über den Rand von *n* herausragen; Zweck dieses Röhrchens? Über *x* befindet sich der andere Pol *r*, der durch den Platindraht *d'* gebildet wird.

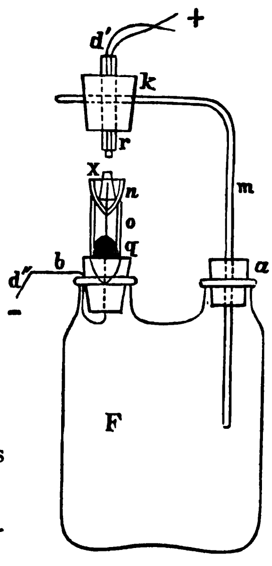


Fig. 22.

Zur Erzeugung des Stromes nehme eine BUNSEN'sche Tauchbatterie von 6—8 Elementen und schalte einen Induktor mittlerer Grösse ein. Man lasse die Funken zwischen *x* und *r* überspringen, nähere die beiden Pole durch Herunterdrücken des Glasstabes *m* durch *a*, bis der Funkenstrom in eine kontinuierliche Entladung übergeht. Beobachte den

[1] Siehe Anmerkung zum 20. Versuch.

negativen Funken (blauer Lichtbüschel) und notiere zunächst das Spektrum, welches beim Überschlagen der Funken durch die Luft erzeugt wird. Dieses besteht zumeist aus leicht kenntlichen Banden, die bei den darauf folgenden Beobachtungen in Abzug gebracht werden müssen.

Hierauf füllt man die zu untersuchende Metalllösung in *n* ein; dieselbe steigt in *x* empor und wird durch den Funkenstrom zerstäubt und verdampft. Zwischen diesen Apparat und den Spektralspalt bringt man eine dünne Glasplatte, oder ein Glimmerplättchen, um die Spaltfläche vor Verspritzen der Substanz zu schützen. Es ist die Lage der Linien im Verhältnis zu den Teilstrichen der Skala zu beobachten, aus welchen Daten nach Versuch Nr. 23 die Wellenlängen der Linien abgeleitet werden können.

22. Versuch: Beobachtung des Cadmium- und Eisen-Spektrums unter Anwendung eines starken Funkens.[1]

Zu diesen Versuchen bedient man sich zweckmässig einer Chromsäuretauchbatterie von 8 Elementen und eines Funkeninduktors, der mit diesem Strom, auch ohne Einschaltung von LEIDENER Flaschen, Funken von mindestens 5—10 cm Länge liefert. Der Strom wird zwei Elektroden zugeführt, die, voneinander isoliert, in ein hierzu konstruiertes Stativ eingespannt sind.[2] Als Elektroden wählt man am besten dicke Aluminiumdrähte. Warum ist Aluminium für spektroskopische Zwecke den Kohlen-, oder Platinspitzen vorzuziehen?

Man lasse dann die Funken von unten (—) nah oben (+) überschlagen, und vermindere den Elektrodenabstand, bis ein kontinuierliches Überschlagen stattfindet. Nachdem

---

[1] Siehe Anmerkung zum 20. Versuch.

[2] Es ist zunächst ohne Leidener Flaschen zu arbeiten, späterhin 1 bis 4 Flaschen zur Beobachtung einzuschalten. Vorsicht!

die durch Luft und Elektroden hervorgerufenen Banden fixiert sind, lasse man mit einem Holzspahn das zu untersuchende feste Chlorid auf den negativen Pol aufstreichen, während man selbst beobachtet. Es ist die Lage der scharfen, aufblitzenden Metalllinien auf der Skala zu notieren, und später nach Ausführung des 23. Versuches in Wellenlängen umzurechnen.

Versuch 21 und 22 können mit einem guten Apparat gewöhnlicher Bunsen-Konstruktion, oder auch mit dem im Folgenden beschriebenen Universalspektralapparat ausgeführt werden; im letzteren Falle ist das Kollimatorrohr mit dem einfachen Spalt (siehe unten) zu versehen.

---

2. Arbeiten mit dem Universalspektralapparat.

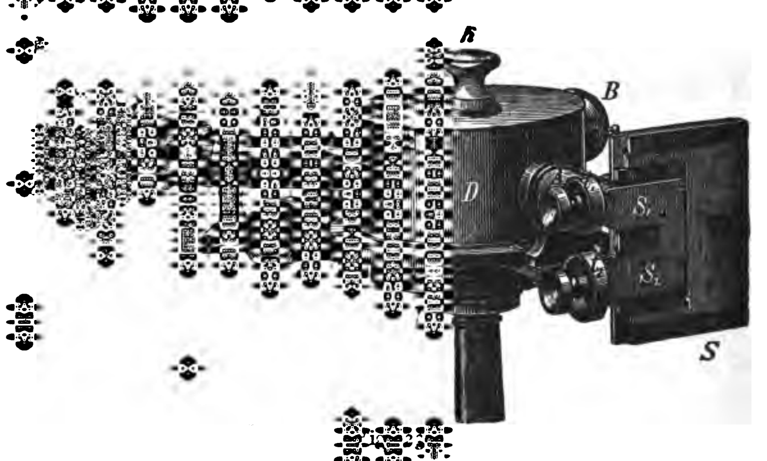
Ein Apparat, der für alle spektroskopisch-chemischen Untersuchungen geeignet ist, und im Besonderen für genaue Messungen dient, wie sie auch bei Untersuchung organischer Farbstoffe häufig erforderlich sind, ist der Universalspektralapparat. Die Konstruktion ist im Grunde diejenige nach Bunsen und Kirchhoff (Figur 16); eine Reihe von Verbesserungen machen das Instrument für verschiedenste Gebiete chemischer Untersuchung anwendungsfähig.

Wie aus Figur 23 ersichtlich,[1] besitzt der Apparat Kollimator-, Skalen- und Beobachtungsrohr *(A, B* und *C)*. Das zur Aufnahme der Eintrittsspalte dienende Kollimatorrohr hat keinen Auszug; es ist Sorge getragen, dass nach Anziehung einer den Spalt festhaltenden Schraube die

[1] Während des Lesens der folgenden Beschreibung sind die einzelnen Teile des Universalapparates an einem Instrument selbst zu betrachten.

4*

[illegible] Brennpunkte des Ob- [illegible] brechenden Kante des [illegible] ne Spalte können ein- [illegible] qualitative Analysen, ein [illegible] suchungen. Beide Spalte [illegible] hen Axe. Dieses hat den [illegible] ngen im Spektrum bei [illegible] liche mittlere Lage be- [illegible] tiger Öffnung des Spaltes [illegible] ist der Doppelspalt, am [illegible] ersetze denselben nach [illegible] *A* befindlichen Schraube [illegible] e die Schraube wieder an.



[illegible]

[illegible] em Vergleichsprisma ver- [illegible] chlagen werden kann; die [illegible] aus Platin. Die Weite des [illegible] r Schraube verbundene, [illegible] n, so dass man jederzeit [illegible] Erscheinung sichtbar war.

Der Apparat besitzt zwei Prismen von verschiedener Dispersion: erstens ein einfaches Flintglasprisma von 60^0 — Zerstreuung im Durchschnitt von $A—H_2 = 4^0 30$ —, zweitens ein Rutherford-Prisma (?) — Zerstreuung $A—H_2$ je nach den Glasarten $= 8^0—11^0$. Die Prismen sind in Einschnitte innerhalb der lichtdicht schliessenden Kapsel D zu stellen, und werden in ihrer Stellung auf das Minimum der Ablenkung für D (?) durch den Druck einer unterhalb des Knopfes K befindlichen Feder festgehalten. In welchen Fällen verwendet man geringere und wann grössere Dispersion?

Das Skalenrohr B trägt im Brennpunkte seines Objektives die photographierte Skala fest angebracht; die Stellung des Rohres B ist am Prismentisch so fixiert, dass die Mitte der Na-Linie mit dem Teilstrich 100 der Skala zusammenfällt.

Das Beobachtungsfernrohr C besitzt eine ungefähr siebenmalige Vergrösserung; mit Rücksicht auf die quantitativen Untersuchungen ist es nicht günstig, eine stärkere Vergrösserung anzuwenden. (?) Die am Beobachtungsrohre befindlichen Messvorrichtungen sind in Figur 24 dargestellt:

Eine Mikrometerschraube m, mit einer 100-teiligen Trommel r_1, bewegt das Fernrohr C mit seinem Träger und dem im Fernrohr befindlichen Fadenkreuze um die vertikale Axe V (Fig. 23) des Instrumentes. Die ganzen Umdrehungen dieser Schraube sind an einer Teilung l_1 (Fig. 24) mit Hilfe des Indexes i_1 abzulesen; die Teilung befindet sich an der Stirnseite des Trägers, also auf einer vertikalen Zylinderfläche, dicht unter dem Okular o. Das Auge kann die Einrichtung vom Beobachtungsstande aus übersehen.

Das Fadenkreuz ist ausserdem noch durch eine Mikrometerschraube m_2, mit in 100 Teile geteilter Trommel r_2,

[illegible] Teilung l_2 zu erkennen
[illegible] ...erdurch sind sehr feine
[illegible] Da ausserdem das Ver-
[illegible] ...krometerschrauben zu
[illegible] der Skala bekannt ist
[illegible] ...tate der einen Messung
[illegible] ...erer Messvorrichtungen
[illegible] ...eobachtungsfehler voll-
[illegible] werden.

[illegible] ...inem Schieber b (Okular-
[illegible] ...lebene des Okulars be-
[illegible] ...t zugleich den Okular-
[illegible] ...r nicht benutzten Teile
[illegible] ...alysen dient, dessen An-
[illegible] ...bachtung lichtschwacher
[illegible] ...ite dieses Spaltes kann
[illegible] r_2 gemessen werden,

welche das Fadenkreuz bewegt. Ferner sind folgende Einrichtungen getroffen:

1. Der Kreuzungspunkt des Fadenkreuzes kommt in die Mitte des Gesichtsfeldes, wenn man durch Drehung von r_2 bewirkt, dass der Okularspalt k sich gerade schliesst; in diesem Moment stehen auch r_2 und l_2 beide auf o ein. Das ist die Grundstellung des Fadenkreuzes, in welcher sich dasselbe stets befinden soll, wenn man mittelst der Fernrohrbewegung l_1 und r_1 Ortsbestimmungen mit dem Fadenkreuz vornehmen will.

2. Verschiebt man dann den Okularschieber von links nach rechts, bis die Bewegung durch ein Wiederlager gehemmt ist, so ist das Gesichtsfeld dunkel, da der geschlossene Spalt das Spektrum verdeckt; die Berührungslinie der beiden Spaltbacken geht jetzt durch denselben Punkt, auf den zuvor die Mitte des Fadenkreuzes eingestellt war. Öffnet man hierauf durch Bewegung l_2, r_2 den symmetrischen Okularspalt, so besitzt das Licht der aus dem Spektrum abgegrenzten Spektralregion direkt eine mittlere Wellenlänge, wie sie der jeweiligen Einstellung des Fadenkreuzes durch die Bewegung l_1 und r_1 zukam. Die Breite der abgegrenzten Region wird durch l_2, r_2 angegeben.[1]

23. Versuch: Beobachtung der Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum mit dem Universalspektralapparat; Tarierung des Apparates auf Wellenlängen.

Setze in den mit einfachem Spalt versehenen Apparat zunächst das 60° Prisma ein, werfe in der Richtung des Kollimatorrohres Licht von weissen Wolken, oder direktes Sonnenlicht auf den Spalt und verenge diesen, bis bei

[1] Man kann die Breite in Wellenlängen, oder in Hunderteln der Abstände zwischen den hauptsächlichsten Fraunhoferschen Linien angeben. (Siehe unten.)

richtiger Einstellung des Beobachtungsfernrohres die FRAUNHOFERschen Linien möglichst scharf sichtbar werden. Sind die Ränder des Spaltes beschmutzt, oder auch nur mit winzigen Staubpartikelchen bedeckt, so sieht man störende, horizontale Querstreifen im Spektrum. Dieselben können am besten dadurch entfernt werden, dass man den Spalt wieder auf ungefähr 80 Trommelteile öffnet, unten zwischen die Spaltschneiden die Ecke eines möglichst glatten Papierblattes schiebt, den Spalt verengt, bis das Blatt, ohne zu stark gepresst zu werden, noch gerade gut verschiebbar ist, und dann das Papier von unten nach oben zwischen den beiden Schneiden hindurchzieht. Bei abermaliger Verengung des Spaltes erhält man ein reineres Spektrum.

Suche zunächst die Hauptlinien des Spektrums auf, wie dieselben in folgender Figur 25 verzeichnet sind, bringe die

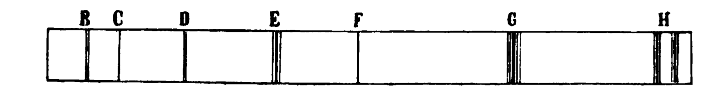


Fig. 25.

Linien durch Drehen der Bewegung r_1, l_1 zum Einspielen in die Mitte des Fadenkreuzes und notiere ihre Lage, ausgedrückt in Werten von l_1 und r_1, indem man jene Zahl von l_1, die auf i_1 einsteht, oder welche sich gerade rechts von i_1 befindet, als Hunderter notiert und jenen Wert von r_1, auf welchen der zugehörige Index einsteht, als Zehner und Einer beifügt.[1]

Hierauf suche dieselben Linien in den, dem Buche von „G. KRÜSS und H. KRÜSS: Kolorimetrie und Quantitative

[1] Wie muss hierbei l_2 und r_2 eingestellt sein?

Spektralanalyse" angehefteten ÅNGSTRÖMschen Spektraltafeln auf und beobachte unter Vergleich mit diesen Tafeln im Spektrum die anderen Hauptlinien A, a, b, sowie 10 bis 20 zwischenliegende Linien. Man wähle dieselben nach den ÅNGSTRÖMschen Tafeln so aus, dass in jedem Intervall zwischen zwei Hauptlinien einige Nebenlinien bestimmt werden. Beginne mit dem am leichtesten entzifferbaren Intervall zwischen E und b_1. Für die Linien werden neben den Einstellungen l_1, r_1 nach den ÅNGSTRÖMschen Tafeln die zugehörigen Wellenlängen notiert; bestimmten Intervallen der Bewegung l_1 und r_1 entsprechen dann in den verschiedenen Teilen des Spektrums bestimmte Wellenlängenunterschiede. Man kann daher die Wellenlänge irgend einer Stelle des Spektrums, auf welche das Fadenkreuz bei einer Einstellung von l_1 und r_1 einsteht, durch Interpolation berechnen.

Beispiel: Gefundene Einstellung einer Linie mit der Fernrohrbewegung = 2987; die rechts und links von diesem Punkt beobachteten Linien des Sonnenspektrums hatten folgende Daten ergeben:

	1. Linie	2. Linie
Fernrohrbewegung	= 2970	= 3035
Zugehörige Wellenlänge	= 588.9	= 561.4

Wie gross ist die Wellenlänge der auf 2987 beobachteten Linie?[1]

In gleicher Weise kann man für jeden 5., oder 10. Teilstrich die zugehörige Wellenlänge berechnen und eine

[1] Will man die Wellenlänge einer beobachteten Linie möglichst exakt bestimmen, so stelle man mit dem Fadenkreuz ein und notiere l_1, r_1. Bei dieser Einstellung lasse man Sonnenlicht durch den Spalt fallen, suche unter Benutzung der ÅNGSTRÖMschen Tafeln möglichst benachbarte Sonnenlinien auf und interpoliere, nach Einstellung auf diese Linien, zwischen den für diese Linien gefundenen Werten.

Tabelle für den Apparat anlegen, um abgelesene Fernrohrbewegung sofort in Wellenlängen zu übersetzen. Zu diesem Zweck kann man sich auch einer sogenannten Wellenlängenkurve bedienen? Die Skala im Skalenrohr *B* (Fig. 23) kann in analoger Weise auf Wellenlängen geaicht werden.

Warum entspricht ein Trommelteil der Fernrohrbewegung l_1, r_1 in den verschiedenen Regionen des Spektrums einer verschiedenen Anzahl von Wellenlängen?

Alle Angaben über die Lage irgend einer Erscheinung im Spektrum sind in Wellenlängen zu machen und nicht in Skalenteilen irgend einer willkürlichen Skala.

24. Versuch: Orientierende Beobachtung von Absorptionsspektren.

Einteilung der Spektralanalyse in Emissions- und Absorptionsspektralanalyse. Wie heisst der Kirchhoffsche Satz über die Beziehungen zwischen Emission und Absorption des Lichtes?

Man bediene sich eines gewöhnlichen Bunsenapparates, oder des Universalspektralapparates und benutze als Messvorrichtung einstweilen nur das Skalenrohr.

Beobachte die Absorptionsspektren konzentrierter Lösungen von Kupfersulfat, Kaliumdichromat, Eisenchlorid und Kaliumpermanganat. Die Lösungen seien so gefärbt, dass in 1 cm dicker Schicht Lampenlicht deutlich sichtbar noch durchgelassen wird; zur Beleuchtung bediene man sich einer Petroleumlampe. Die Lösungen werden zwischen Lampe und Spalt in einem Glastrog mit planparallelen Wänden aufgestellt, oder auch in gute Reagensgläser gebracht, deren richtige Aufstellung in Stativ und Klammer vor dem Spalt man findet, wenn man durch den Apparat sieht und

zugleich das vor dem Spalt aufgestellte Reagensrohr durch Rücken des Statives einmal etwas nach rechts, das andere Mal nach links schiebt. Bei einer mittleren Stellung erscheint die Helligkeit im Spektrum am grössten; dieses ist die richtige Stellung des Reagenszylinders, dessen Mittellinie sich jetzt in der verlängerten optischen Axe des Kollimatorrohres befindet.

Die Absorptionsspektren der vier zu untersuchenden Lösungen sind Beispiele für verschiedene Gattungen von Spektren. Man beobachtet:

1. Einseitige, kontinuierliche Absorption der weniger brechbaren Seite des Spektrums — Kupfersulfat.

2. Einseitige, kontinuierliche Absorption der brechbareren Strahlen des Spektrums — Kaliumdichromat.

3. Beiderseitige, kontinuierliche Absorption — Eisenchlorid.

4. Absorptionsstreifen: Kaliumpermangat.

Stelle die Absorptionsspektren 1—4 in analoger Weise, wie die Emissionsspektren nach Versuch Nr. 18 durch Kurven graphisch dar. Entfernen der Kurve von der Horizontalen nach unten bedeutet hier: ein Wachsen der Absorption.

Hierauf untersuche die Lösungen sorgfältig, wie sich ihr Spektrum mit wachsender Verdünnung allmählich verändert. Verdünne die Flüssigkeiten von Beobachtung zu Beobachtung stets mit $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volumens Lösungsmittel. Notiere, auf welche Skalenteile die Absorptionsgrenzen eines Körpers bei verschiedenen Konzentrationen seiner Lösungen fallen und leite hiernach die allgemeinen Gesichtspunkte ab, nach welchen sich die Absorptionserscheinungen in den Spektren gefärbter Lösungen entsprechend den Konzentrationen der Lösungen verschieben.

25. Versuch: Exakte qualitative Messung von Absorptionsstreifen mit dem Universalspektralapparat und Identifizierung von Farbstoffen.

Körper, welche ein Absorptionsspektrum mit Streifen oder Absorptionsbanden besitzen,[1] können leicht qualitativ erkannt werden. Nicht zu empfehlen ist es, lediglich die Grenzen dieser Streifen zu bestimmen, man müsste denn gemäss den Beobachtungen beim 24. Versuch Angaben über die Konzentration der Lösung beifügen. Auch kennt man verschiedene Körper, welche in gleicher Breite in derselben Spektralregion ähnliche Streifen geben.

Man bestimme bei qualitativen Messungen deshalb stets die dunkelste Stelle in den Spektralstreifen — das Dunkelheitsmaximum — in Wellenlängen ausgedrückt. Dieses Dunkelheitsmaximum, welches sich beispielsweise im Spekrum einer Farbstofflösung befindet, ist eine Konstante für diesen Farbstoff. Die Ermittelung dieser Konstanten ist zur qualitativen Analyse der Körper verwendbar.[2]

Die Bestimmung eines solchen Dunkelheitsmaximums geschieht in folgender Weise: Man verdünne die konzentrierte Lösung des gefärbten Körpers so weit, dass der Streifen, dessen Maximum man messen will, gut sichtbar geworden ist und stelle mit der Bewegung l_1 r_1 das Fadenkreuz[3] rechts und links vom Streifen da ein, wo die Absorption deutlich stärker wird. Man notiere beide Zahlen,

[1] Sie eignen sich hierzu besser als Substanzen, welche im Absorptionsspektrum nur einseitige, kontinuierliche Absorptionen besitzen.

[2] Bis jetzt sind noch nicht zwei verschiedene Körper gefunden, welche Absorptionsspektren mit Dunkelheitsmaxima der gleichen Wellenlänge besitzen.

[3] l_2 und r_2 müssen sich in der o-Stellung befinden!

auf welche eingestellt wurde.[1] — Die Lösung wird wiederholt verdünnt und bei jedesmaliger Verdünnung die Grenzen des Streifens gemessen. Auf diese Weise erhält man je zwei Werte, welche bei wachsender Verdünnung der Flüssigkeit sich einander schliesslich bis auf ein Geringes nähern; zwischen den zuletzt gefundenen Stellen liegt dann das Dunkelheitsmaximum. Auf dieses wird unter Anwendung der verdünntesten Lösung, in deren Spektrum der Absorptionsstreifen noch eben sichtbar war, mit dem Fadenkreuz wiederholt eingestellt und die Richtigkeit des erhaltenen Wertes kontrolliert durch Vergleich mit den Werten, welche für die Grenzen des Streifens bei verschiedenen Konzentrationen gefunden waren. Aus diesen Messungen ersieht man zugleich, ob ein Streifen symmetrisch, oder unsymmetrisch gegen das Dunkelheitsmaximum zunehmende Absorption besitzt. (?) Liegt ein symmetrischer Absorptionsstreifen vor, so muss der für das Absorptionsmaximum erhaltene Wert auch ungefähr zusammenfallen mit dem arithmetischen Mittel der für die Grenzen des Streifens erhaltenen Werte.

Bestimme die Dunkelheitsmaxima in den fünf Streifen von Kaliumpermanganat; alle Angaben sind in Wellenlängen zu machen.

Ermittele ferner die Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspektren einiger Farbstoffe: Eosinkalium (wässerige Lösung), Fluoresceïn in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge gelöst, Indigo in Chloroformlösung.

---

[1] Die Erfahrung hat gezeigt, dass auch bei geringer Übung das Auge fast stets den gleichen Punkt wieder trifft, wenn man die Einstellungen wiederholt.

Die Wellenlänge des Dunkelheitsmaximums im Absorptionsspektrum einer gefärbten organischen Verbindung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Verbindung. Im allgemeinen gelten folgende Regeln:

1. Die Einführung von Methyl, Äthyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den Kohlenstoffgehalt der Verbindungen erhöhen, wie auch die Einführung der Carboxylgruppe an Stelle von Wasserstoff bewirkt eine Verschiebung der Absorptionen im Spektrum nach Roth. Das Gleiche wird durch Einführung von Brom bewirkt.

2. Eine Verschiebung des Dunkelheitsmaximums gegen das blaue Ende des Spektrums tritt bei Substitution von Wasserstoff durch Nitro- oder Amidogruppen ein.

Untersuchung zweier bromierter Fluoresceïne, ob in beiden Fällen Tetrabromfluoresceïn, oder ob beispielsweise Di- und Tetrabromfluoresceïn vorliegt?

V. Kapitel.

Methoden der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse.

1. Methoden der Kolorimetrie.

Die Methoden der Kolorimetrie sind zur quantitativen Bestimmung derjenigen Körper anwendbar, welche gefärbte Lösungen liefern, oder welche durch irgend eine Reaktion quantitativ in gefärbte Verbindungen überführbar sind. Handelt es sich um Farbstofflösungen, welche zum Färben von Stoffen benutzt werden sollen, so pflegt man Fäden von Wolle, Baumwolle, oder auch von Seide zur Probe auszufärben. (?)

Ein anderes Verfahren besteht darin, die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Reagensglas zu geben, in ein zweites eine konzentriertere Normallösung desselben Körpers einzufüllen und letztere so lange in messbarer Weise zu verdünnen, bis beide dem Augenschein nach gleich gefärbt sind. Genauer werden diese Bestimmungen durch Anwendung von graduierten Zylindern, in denen man beliebig verschiedene, messbare Schichtendicken der zu untersuchenden Lösung mit einer Normallösung vergleichen kann. Ein Apparat, der solche Bestimmungen in bequemer Weise auszuführen gestattet, ist das Kolorimeter von C. H. Wolff.

[illegible] *dem Wolffschen Kolori-*

[illegible] lff ist in Fig. 26 in der [illegible] gsweise gezeigt. Es be- [illegible] en Beleuchtungsspiegel *C* [illegible] enpaar *D,* welches die

Fig. [illegible]

Fig. 27.

[illegible] sfelde einer Lupe *E* so [illegible] Gesichtsfeldes dem durch [illegible] dem durch das andere [illegible] t. Zwischen die beiden [illegible] erden zwei je 100 ccm [illegible] meter geteilte Zylinder *A*

und *B* mit seitlichen Abflusshähnen eingeschaltet; dieselben sind unten durch planparallele Glasplatten verschlossen, welche vor Ausführung jeder Versuchsreihe stets sorgfältigst gesäubert werden müssen.

Die Flüssigkeitshöhen in den Zylindern *A* und *B* werden durch Benutzung der seitlichen Abflusshähne so eingestellt, dass beiderseits im Gesichtsfelde gleiche Helligkeit herrscht. Um einfache Rechnung zu haben, lässt man den Zylinder mit der verdünnteren Lösung bis zur Marke 100 gefüllt und verringert die Höhe der Flüssigkeit im anderen Zylinder so weit, bis beide Gesichtsfelder gleich hell sind. Durch öfters wiederholte, kurze Beobachtungen kommt man schneller und sicherer zum Ziele, als wenn man zur genauen Einstellung das Auge einige Male je eine, oder mehrere Minuten lang anstrengt, wodurch dem Beobachter der Unterscheidungssinn für verschiedene Helligkeit und Farben schwindet!

Zwischen der Augenortsblende und der obersten Okularlinse kann noch ein Rauchglas vorgeschlagen werden. Abwechselnde Beobachtung mit und ohne Rauchglas ist zu empfehlen, denn das Auge nimmt bei Beobachtung mit Rauchglas oft noch kleine Unterschiede in den Farbentönen wahr, welche ihm bei stärkerer Helligkeit entgehen.

Die lichtabsorbierende Kraft (p und p') zweier Lösungen desselben gefärbten Körpers verhält sich wie die Konzentrationen c und c' dieser Lösungen:

$$p : p' = c : c'.$$

Das Lichtabsorptionsvermögen dieser Lösungen verhält sich jedoch umgekehrt proportional wie die Schichtendicken, welche man ihnen verleihen muss, damit durch beide Lösungen gleich viel Licht geht:

$$p : p' = h' : h.$$

Demnach ist:

$$c : c' = h' : h$$

oder:

$$c' = c \frac{h}{h'}$$

d. h.: kennt man bei kolorimetrischen Bestimmungen die Konzentration der einen Flüssigkeit *(c)* — Normallösung — und ermittelt mit dem Kolorimeter durch Einstellung auf gleiche Helligkeit die Schichtendicken h und h' (in den Zylindern A und B), so kann man die Konzentration der zu untersuchenden Lösung c' berechnen.

Führe folgende Analysen zur Übung aus:

Der Kupfergehalt in einer Kupfersulfatlösung ist zu bestimmen. Bringe in das eine Gefäss 5 ccm einer $\frac{1}{10}$ Normalkupfersulfatlösung, in den anderen Zylinder 5 ccm der zu untersuchenden Kupfersulfatlösung. Beide Flüssigkeiten werden durch Zusatz von überschüssigem (?) Ammoniak in das stärker gefärbte Cupriammoniumsulfat verwandelt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Es wird dann auf Farbengleichheit eingestellt und c' berechnet.

Liegt eine stärker konzentrierte Kupfersulfatlösung zur Bestimmung vor, so werden beide Zylinder eventuell ganz mit den zu vergleichenden Lösungen gefüllt, ohne dass eine Überführung in die Cupriammonverbindung nötig wäre.

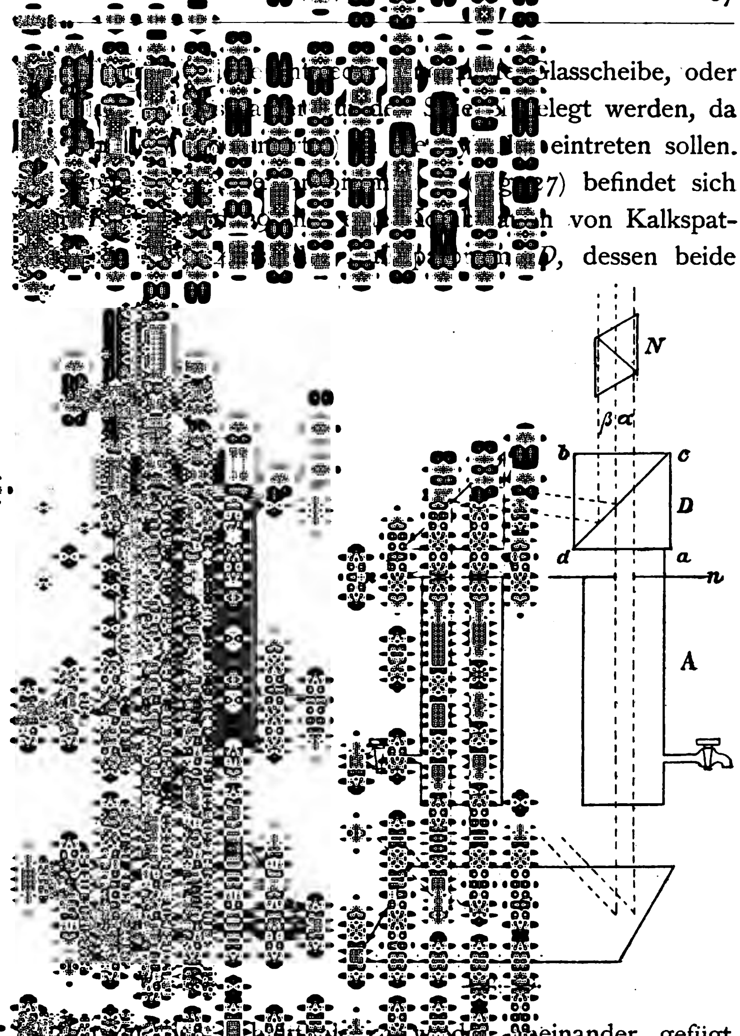
In analoger Weise werden andere gefärbte Lösungen (Farbstofflösungen) untersucht.

27. Versuch: Analysen mit dem Polarisationskolorimeter.[1]

Dieses Kolorimeter besitzt wie dasjenige von Wolff, die Zylinder A und B, sowie den Spiegel C, nur muss als

[1] Die Beantwortung der auf pag. 80 befindlichen Fragen ist schon hier vorzunehmen.

[illegible] Glasscheibe, oder
[illegible] belegt werden, da
[illegible] eintreten sollen.
[illegible] 7) befindet sich
[illegible] von Kalkspat-
[illegible] D, dessen beide



[illegible] aneinander gefügt
[illegible] ert. Durch eine
[illegible] t, dass nur ein
[illegible] Lichtbündel das
[illegible] ündel werden an
[illegible] en reflektiert, so

dass nur die ausserordentlichen in dem austretenden Bündel α enthalten sind.

Über dem zweiten Zylinder B befindet sich ein halbes Kalkspatprisma E von demselben Winkel wie D; alle Flächen von E sind poliert. Die durch die Blende m in dieses Prisma tretenden Strahlen erleiden an der Fläche ef eine Reflexion, jedoch nur die ordentlichen Strahlen, während die ausserordentlichen durch das Prisma hindurchgehen. Das reflektierte Bündel wird an der Fläche cd des Prismas D nochmals reflektiert und tritt dann unmittelbar neben dem Bündel α (ausserordentliche Strahlen) als Bündel β (ordentliche Strahlen) aus. — In den Gang von α und β ist das drehbare NIKOLsche Prisma N eingeschaltet; seine Stellung kann an einem Teilkreis abgelesen werden. Stellung auf 0^0, oder 90^0 entspricht Dunkelheit in der einen, oder anderen Hälfte des Gesichtsfeldes, in der Stellung auf 45^0 sind beide Felder gleich hell. Begründung? Mit der letzteren Stellung des NIKOLS kann der Apparat wie ein WOLFFsches Kolorimeter benutzt werden.

Genauere Resultate erhält man, wenn man durch Schieben eines am Prismenkasten befindlichen Knopfes zwischen das NIKOLsche Prisma und das Prisma D eine Quarzplatte einschiebt. Diese Quarzplatte hat eine Dicke von 3,75 mm und besteht halb aus rechtsdrehendem, halb aus linksdrehendem Quarz. In den beiden Hälften wird die Polarisationsebene im entgegengesetzten Sinne gedreht und zwar in jeder Hälfte für die verschiedenen Farben in verschiedenem Grade, so dass bei keiner Stellung des Nikols das ganze Licht ausgelöscht werden kann. (?) Das Gesichtsfeld erscheint mit der Summe der nicht ausgelöschten Farben beleuchtet, also anders gefärbt als das durch A und B tretende Licht.

Die Berührungslinie der beiden Hälften der Quarzplatte steht senkrecht zu der Grenzlinie zwischen Licht α und Bündel β (Fig. 29); demnach fällt das Bündel der ordentlichen Strahlen β zum Teil durch die linksdrehende Quarzplatte (β_l), zum Teil durch die rechtsdrehende Hälfte der Quarzplatte (β_r) (Fig. 30). Ebenso werden die ausserordentlichen Strahlen α (Fig. 29) in zwei Teile geteilt und man erblickt vier Felder α_l und α_r, β_l und β_r. Stellt man den Nikol auf 0 oder auf 90^0 ein, so haben die Felder β_l und β_r, sowie α_l und α_r je unter einander die gleiche Färbung; in einer Zwischenstellung (45^0) sind die beiden Felder α_l und β_r gleich, und zwar bei Beleuchtung mit weissem Licht gelb gefärbt, und ebenso erscheinen die Felder β_l und α_r bei dieser Einstellung in gleicher, blauer Farbe.

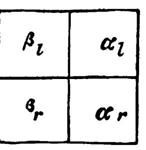


Fig. 30.

Das ist beim Arbeiten mit dem Polarisationskolorimeter die Grundstellung: unter Benutzung von weissem Tageslichte stelle man durch Drehung des Nikols *N* die überkreuzliegenden Felder auf gleiche Farbe ein. Lässt man aus den Zylindern *A* und *B* Licht von anderer als weisser Farbe, jedoch aus *A* und *B* Licht von gleicher Intensität in die überliegenden Prismen fallen, so werden abermals die überkreuzliegenden Felder gleich hell und gleich gefärbt sein.[1] Dieses trifft zu, wenn sich in den Zylindern *A* und *B* gefärbte Lösungen desselben Körpers in gleicher Schichtendicke und gleicher Konzentration befinden. Wird die Normallösung eines Körpers mit einer zu analysierenden Lösung der gleichen Verbindung verglichen, so zeigt sich in den Feldern β_l und α_r, sowie α_l und β_r nicht nur

[1] Allerdings eine andere Farbe besitzen, als wenn man mit weissem Lichte arbeitet.

verschiedene Helligkeit, sondern auch verschiedene Farbe. (?) Man lässt dann die konzentriertere Lösung abfliessen, bis die Einstellung der schräg gegenüberliegenden Felder nicht nur auf gleiche Helligkeit, sondern auch auf gleiche Farbe erreicht ist. Das Auge ist für die Taxierung von Farbenunterschieden viel empfindlicher als für Helligkeitsunterschiede: Vorzug der Polarisationskolorimetrie vor der gewöhnlichen Kolorimetrie.

Zur Übung führe man folgende Analysen aus:

1. Bestimmung von Nickelsulfat. Als Vergleichsflüssigkeit diene eine Lösung von 25 g Nickelsulfat in 1 l; der Gehalt der zu bestimmenden Lösung schwanke zwischen 15 und 40 g per Liter. Vor dem Einfüllen der Lösungen in die Zylinder ist sorgfältig zu kontrollieren, ob die überkreuzliegenden Felder gleiche Farbe besitzen; dann erst ist die eigentliche Einstellung von h und h' durch häufige, kurze Beobachtung des Bildes vorzunehmen:

$$c' = c\frac{h}{h'}.$$

2. Bestimmung der entfärbenden Kraft einer Knochenkohle. Die Knochenkohle besitzt das Vermögen, viele Farbstofflösungen zu entfärben. Anwendung in der Zuckertechnik: braune Zuckermelassen werden durch Behandeln mit Knochenkohle entfärbt. Mit dem Polarisationskolorimeter ist das Entfärbungsvermögen, der technische Wert einer Knochenkohle, zu bestimmen:

Eine Vergleichslösung stelle man aus einer Zuckermelasse durch Verdünnen mit Wasser her, indem man ungefähr 30 g einer dickflüssigen Melasse von mittelstarker, schwarzbrauner Färbung in 1 l destilliertem Wasser löst; diese Lösung nennt man die Probemelasse.

200 ccm der Probemelasse werden mit 0,5 g der trockenen, zu untersuchenden Kohle in ein Viertelliterkölbchen gebracht, sofort auf ein kochendes Wasserbad gestellt und hier zehn Minuten lang stehen gelassen. Während dieser Zeit wird der Inhalt des Kölbchens jede Minute einmal durch 4—5 maliges vorsichtiges Schwenken in Bewegung gebracht, so dass möglichst alle Teile der Flüssigkeit mit der Kohle in Berührung kommen. Genau nach zehn Minuten wird durch ein doppeltes Faltenfilter eines dichten Papieres filtriert und darauf gesehen, dass im Filtrat keine feinen Kohlenpartikelchen mehr vorhanden sind, da sonst sofort nochmals filtriert werden muss. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit, die nicht ganz entfärbt sein darf, in den einen Zylinder bis auf den Teilstrich 100 gebracht, während das andere Gefäss mit der Probemelasse auf 100 angefüllt wird. Um gleiche Helligkeit und Farbe in den zu vergleichenden Teilen des Gesichtsfeldes herzustellen, wird man die Probemelasse dann bis auf einen bestimmten Teilstrich (n) ablassen müssen, was besagt, dass die Knochenkohle unter den angegebenen Normen imstande war ($100-n$) Prozent Farbstoff zu absorbieren. Hiernach richtet sich der Wert der Kohle.

---

2. Quantitative Spektralanalyse.

Schon die qualitative Beobachtung der Absorptionsspektren zeigte, dass ein Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Lösung und ihrem Absorptionsspektrum besteht. Von der Grösse der Lichtabsorption kann man nun, wie folgt, auf die Konzentration einer Lösung schliessen:

Licht von der Intensität J werde beim Durchgange durch die Schicht einer Substanz von der Dicke 1 herunter-

gebracht auf die Intensität $\frac{\mathfrak{J}}{n}$. Durchläuft dieses Licht eine zweite, ebenso dicke Schicht derselben Substanz, so wird das Licht in demselben Verhältnis und zwar auf $\frac{\mathfrak{J}}{n} \cdot \frac{1}{n} = \frac{\mathfrak{J}}{n^2}$ geschwächt. Die Helligkeit nach dem Durchgange durch m solcher Schichten, Schichtendicke $= m$ wird sein:

$$\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{J}}{n^m}.$$

Setzt man die ursprüngliche Lichtstärke $\mathfrak{J} = 1$, so ist:

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{n^m},$$

oder

$$\log n = -\frac{\log \mathfrak{J}}{m}. \qquad (1)$$

Um die Berechnung der Konzentration aus der Absorption zu vereinfachen, wurde durch BUNSEN und ROSCOE folgende Konstante eingeführt: Der Extinktionskoëfficient ist der reciproke Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muss, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf ein Zehntel seiner Intensität abschwächen zu können:

$$e = \frac{1}{m}; \quad \mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{J}}{10} = \frac{1}{10}, \ (\mathfrak{J} = 1).$$

Setzt man diese Grössen in Gleichung (1) ein, so ist:

$$\log n = e$$

$$e = -\frac{\log \mathfrak{J}}{m} \qquad (2)$$

Man ist in der Praxis übereingekommen, stets mit der Schichtendicke $m = 1$ cm zu arbeiten; demnach ist:

$$e = -\log \mathfrak{J}. \qquad (3)$$

Der Extinktionskoëfficient e ist der Massstab für die lichtabsorbierende Kraft einer Lösung; er wird ermittelt nach Gleichung (3), indem man $\mathfrak{J}'$, bezogen auf $\mathfrak{J} = 1$, bestimmt, d. h. feststellt, wie viele Bruchteile von 1,00 (oder 100 Prozent) Licht durch eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Dicke noch hindurchgehen.

Die lichtschwächende Kraft einer gefärbten Lösung wird ausgeübt durch die Molekel der in Lösung befindlichen gefärbten Verbindung; je mehr von diesen in Lösung sind, um so grösser wird der Extinktionskoëfficient dieser Lösung sein. Hat man zwei verschieden konzentrierte Lösungen (c und c') derselben Substanz, so verhalten sich:

$$c : c' = e : e'$$

oder

$$\frac{c}{e} = \frac{c'}{e'} = A,$$

d. h. das Verhältnis der Konzentration zum Extinktionskoëfficienten ist eine Konstante A — Absorptionsverhältnis. Dieses Lichtabsorptionsvermögen einer gefärbten Flüssigkeit ist für verschiedene Teile des Spektrums verschieden gross. Ist A für eine Substanz in bezug auf eine bestimmte Spektralregion bekannt, so kann die Konzentration c' einer anderen Lösung dieser Substanz durch optische Bestimmung von e' in derselben Region gefunden werden, denn es ist:

$$c' = \mathrm{A} \cdot e'.$$

Experimentell findet man den Extinktionskoëfficienten einer gefärbten Lösung durch Benutzung eines Polarisationsspektrophotometers, oder nach der Vierordtschen Doppelspaltmethode. Da letztere Methode auf einfacheren Prinzipien beruht, so hat sie in analytischen Laboratorien die häufigere Anwendung gefunden; im Folgenden seien deshalb nach

VIERORDTscher Methode einige quantitativ spektralanalytische Übungen ausgeführt.

28. Versuch: Anordnung eines Versuches und Vorübung zur Bestimmung von Extinktionskoëfficienten.

An einem Universalspektralapparat ersetze, wie in Figur 32 angegeben ist, den einfachen Spalt durch einen Doppelspalt; dieser besteht aus folgender Vorrichtung. Beide Backen des Spaltes sind durch einen horizontalen Querschnitt geteilt, so dass die obere und die untere Hälfte des Spaltes einzeln durch feine Messschrauben verengt oder geöffnet werden können. Diesen beiden Spalthältten entsprechen im Beobachtungsfernrohre zwei übereinander liegende und scharf aneinander grenzende Spektren, welche gleich lichtstark sind, sobald beide Spalthälften dieselbe Breite besitzen; denselben ist zunächst die Weite von 1 Schraubenumdrehung ($J = 1$), oder 100 Trommelteilen zu geben. Vor die eine Spalthälfte bringt man in einem geeigneten Gefäss (s. unten) die zu untersuchende Flüssigkeit in 1 cm dicker Schicht ($m = 1$), während durch die andere Spalthälfte das auffallende Licht ungeschwächt eintritt. Man muss dann die durch die Flüssigkeit nicht bedeckte Spalthälfte von 100 ab zudrehen, um in diesem Teil des Spektrums durch Verengung des Spaltes ebensoviel Licht fortzunehmen, wie in der anderen Hälfte des Gesichtsfeldes durch die zu untersuchende Lösung fortgenommen wird. Die an der verengten Spalthälfte abgelesenen Trommelteile zeigen die übrigbleibende Lichtstärke J an und zwar als Bruchteile von 1, da $J = 1$ 100 Trommelteilen entsprach.

Den zugehörigen Extinktionskoëfficienten, $e = \log J$, entnehme man einer dem Anhang des Buches beigefügten Tabelle.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird aufgenommen von einem Gefäss mit planparallelen Wänden (Fig. 31); zwischen diesen befindet sich ein Glaswürfel von 10 mm Dicke. Das Gefäss selbst besitzt eine innere Weite von 11 mm, so dass oben die Lichtabsorption durch eine Flüssigkeitsschicht von 11—1 mm, oder von 1 cm $(m = 1)$ im Vergleich zu unten zur Wirkung kommt. Es ist deshalb die untere Spalthälfte bei Einstellung auf gleiche Helligkeit, Bestimmung des $\mathcal{J}$, zu verengen.

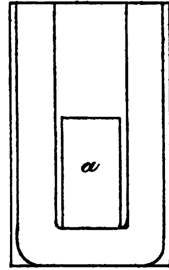


Fig. 31.

Vor Beginn der eigentlichen Messung muss geprüft werden, ob die Beleuchtungslampe B genau in der Verlängerung des Spaltrohres R steht (Fig. 32). Dann drehe

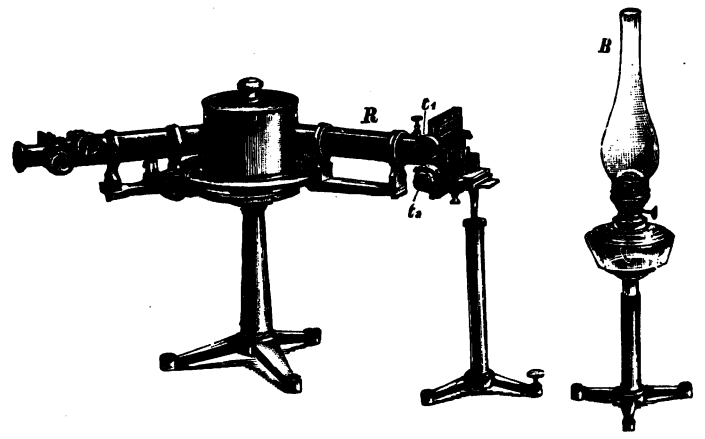


Fig. 32.

die Messtrommeln t_1 und t_2 des symmetrisch sich schliessenden Doppelspaltes abwechselnd langsam zu und beobachte, ob in demjenigen Augenblick, in welchem aus dem Spektrum alles Licht ausgelöscht wird, die Trommeln auch genau

auf *o* eingestellt sind. Dieses kann eventuell nicht zutreffen, wenn der Spalt zuvor unvorsichtig behandelt war.[1]

Die Lampe *B* soll ferner beide Spalthälften gleich hell beleuchten. Hierzu ist die Mitte der Flamme ebenso hoch wie die Berührungsfläche der beiden Spalthälften, und zwar so zu stellen, dass die breite Fläche der Flamme sich in einer Ebene, parallel der Richtung des Spaltrohres, befindet. Man kontrolliere die Einstellung der Lampe mit dem richtig justierten Spalt in der Weise, dass man die eine Spalthälfte auf 20 Trommelteile einstellt und dann die andere Hälfte verengt oder erweitert, bis im Gesichtsfeld oben und unten gleiche Helligkeit herrscht. Steht dann die zweite Trommel auch auf Teilstrich 20 ein, so sind beide Hälften gleich hell beleuchtet.

Führe diese Messungen nicht unter Benutzung des gesamten Spektrums aus, sondern bringe den auf S. 54 beschriebenen Okularschieber durch Schieben bis an einen fixen Punkt so in das Beobachtungsfernrohr, dass sich der Okularspalt im Gesichtsfeld befindet. Öffne diesen Spalt durch Drehung der Trommel r_2 um 80 Trommelteile, und bringe die aus dem Gesichtsfeld herausgeschnittene Region durch Bewegung von l_1 r_1 (Fig. 24) in den grünen Teil des Spektrums; in grünen Regionen sind die spektrophotometrischen Messungen am leichtesten ausführbar. Nehme deshalb zunächst in den mittleren Spektralregionen Helligkeitsmessungen, ohne dass sich ein Gefäss vor dem Spalt befindet, vor. Solche Vorübungen sind zu den später vorzunehmenden quantitativ spektralanalytischen Bestimmungen absolut unentbehrlich: Man stelle

[1] Über die Korrigierung dieses Fehlers siehe: G. Krüss und H. Krüss, Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse, S. 134.

die eine Spalthälfte auf Trommelteile, welche zwischen 10 und 40 liegen, ein und verringere, oder vergrössere die Breite der anderen Spalthälfte bis die im Gesichtsfeld übereinander liegenden Teile des Spektrums gleich hell beleuchtet erscheinen. Wiederhole diese Messungen in verschiedenen Spektralregionen.

29. Versuch: Messung der lichtschwächenden Kraft eines mit Wasser gefüllten Absorptionsgefässes.

Das in Figur 31 abgebildete Flüssigkeitsgefäss mit Würfel werde mit Wasser gefüllt[1] und auf einem Stativ nach Figur 32 zwischen Lampe und Spalt, möglichst nahe an letzterem, aufgestellt. Die Stellung sei derartig, dass die Oberfläche des im Gefäss befindlichen Glaswürfels horizontal ist und die Projektion dieser Fläche im Spektralapparat möglichst nahe einer Linie gebracht wird. Fernerhin soll diese Linie zusammenfallen mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften. Um diese Einstellungen erreichen zu können, sind am Fusse und am Tisch des Mikrometerstatives (Fig. 32), auf welchem das Gefäss steht, Einstellschrauben angebracht; die Einstellung wird erleichtert, wenn man zunächst die Trennungslinie beider Spalthälften deutlicher macht, indem man die beiden Spalthälften verschieden weit öffnet. Ist der Zweck erreicht, so stellt man beide Messschrauben des Doppelspaltes auf 100 und beobachtet in einer Spektralregion zwischen *D* und *E*, ob oben und unten gleiche Helligkeit herrscht. Zur Erreichung derselben lasse man bei diesem Versuch die untere Messschraube auf 100 eingestellt und bewege nur die obere Messtrommel. Dieser Versuch ist öfters zu wiederholen,

[1] An den inneren Glaswandungen haftende Bläschen sind mit einem Platindraht zu entfernen.

und das Mittel aus mindestens 10 Beobachtungen zu ziehen; es wird sich hierbei für die obere Messschraube eine Einstellung von ungefähr 91 ergeben. Bei allen Analysen gefärbter wässeriger Lösungen ist daher die obere Spalthälfte auf 91 geöffnet einzustellen, wenn man mit der unteren Messschraube bei der Bestimmung von J von der Einstellung = 100 ausgeht.[1]

Die Begründung dieser Erscheinung ist zu liefern.

30. Versuch: Bestimmung der Konstante A für Kaliumpermanganat in der Spektralregion λ 494,7—λ_1 486,5.

Mit dem Okularspalt ist aus dem Spektrum nach den auf S. 54 und 76 angegebenen Prinzipien die Region λ 494,7—λ_1 486,5 herauszuschneiden. Durch Titerstellung mit Eisendraht, oder durch Abwägen frisch umkrystallisierten Permanganates stelle man eine Lösung dar, welche in 1 l 0,125 g $KMnO_4$ enthält, bestimme das e dieser Lösung nach dem auf S. 74 angegebenen Verfahren und berechne das zugehörige A.

In analoger Weise ist auszuführen der

31. Versuch: Gehaltsbestimmung einer Permanganatlösung auf spektroskopischem Wege.

An einer Permanganatlösung, welche so weit verdünnt sein soll, dass das Licht durch eine 1 cm dicke Schicht stark sichtbar hindurchfällt, wird der Extinktionskoëfficient in derselben Region ermittelt, für welche beim 30. Versuch das A bestimmt wurde:

$$c = e \cdot A.$$

32. Versuch: Quantitative Bestimmung einer Fuchsin-

[1] Arbeitet man mit anderen als mit wässerigen Lösungen, so ist die konstante Einstellung für die obere Spalthälfte zuvor zu bestimmen. (Siehe: G. Krüss und H. Krüss, Kolorimetrie und Quantitative Spektralanalyse, S. 151—153.)

lösung, nachdem zuvor das A für Fuchsin in irgend einer Spektralregion ermittelt worden ist.

Diese Übung wird analog dem 30. und 31. Versuch durchgeführt und soll wie Versuch Nr. 33 dazu dienen, das Auge in derartigen Bestimmungen zu üben.

33. Versuch: Untersuchung mittelst quantitativer Spektralanalyse, ob zwei technische Farbstoffe identisch sind, oder nicht.

Bestimme in beliebigen, jedoch für beide Stoffe gleichen Spektralregionen das Lichtabsorptionsvermögen der Körper durch Untersuchung von Auflösungen, welche für beide Stoffe gleich konzentriert sind. Nur wenn in beiden Fällen derselbe Farbstoff vorliegt, werden sich in allen Regionen innerhalb der Versuchsfehler[1] gleiche Werte für die übrigbleibende Lichtstärke J ergeben. Eine Umrechnung der an der Messtrommel des Doppelspaltes abgelesenen Werte in Werte für e, beziehungsweise für A ist für Beantwortung der vorliegenden Frage nicht erforderlich.

[1] Deren Grösse von der Übung des Beobachters abhängig ist.

VI. Kapitel.

Methoden der Polarisationsanalyse.

Verhältnis der Schwingungsrichtungen zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes? Licht, welches imstande ist, nur in einer bestimmten Richtung zu schwingen, ist polarisiert.

Unterschied zwischen geradliniger Polarisation und Circumpolarisation, — wodurch wird aus einem gewöhnlichen Lichtstrahl ein geradlinig-polarisierter und wodurch ein circumpolarisierter Lichtstrahl erzeugt?

Alle Krystalle, mit Ausnahme derjenigen des regulären Systemes sind doppelbrechend, d. h. sie zerlegen einen auffallenden, nicht polarisierten Lichtstrahl in zwei Strahlen von verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit, also auch verschiedenem Brechungsgrade, in einen ordentlichen und einen ausserordentlichen Lichtstrahl; beide Strahlen sind polarisiert. In welchem Verhältnis stehen die Schwingungsrichtungen dieser beiden Strahlen zu einander? Bequemes Mittel zur Erzeugung polarisierten Lichtes ist das Nicolsche Prisma; Prinzip desselben und Strahlenverlauf im Prisma? Stellt man zwei Nikolprismen, gleich orientiert, hintereinander auf, so ist das Licht, welches aus dem ersten Prisma austritt, imstande, abgesehen von geringen Reflexionsverlusten, mit voller Intensität auch das zweite Nikolprisma

zu durchsetzen und aus demselben auszutreten. Dreht man das zweite Prisma um 90°, so wird das aus dem ersten Nikol austretende Licht durch das zweite Nikol ausgelöscht: Polarisator und Analysator.

Körper, welche imstande sind, die Schwingungsrichtung eines polarisierten Lichtstrahles zu drehen, nennt man optisch-aktiv. Erscheint die Drehung dem Auge des Beobachters gleichgerichtet mit der Drehung eines Uhrzeigers, so liegt eine rechtsdrehende (+) Substanz vor, findet die Drehung im umgekehrten Sinne statt, so handelt es sich um linksdrehende (—) Körper.

Die Grösse der Drehung der Polarisationsebene durch einen optisch-aktiven Körper ist abhängig von:

1. der Anzahl der optisch-aktiven Molekel, welche der Lichtstrahl durchlaufen muss, d. h. Länge der durchstrahlten Schicht, Konzentration der Lösung,

2. der Wellenlänge des Lichtes, das man zur Beobachtung benutzt,

3. der Versuchstemperatur,

4. der chemischen Natur der Substanz,

5. der Natur des Lösungsmittels bei Lösungen.

$[\alpha]$ = spezifisches Drehungsvermögen (Physikalische Konstante eines optisch-aktiven Körpers) ist für einen in einem bestimmten Lösungsmittel bei t^0 in Lösung befindlichen Körper:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

in welcher Formel α gleich dem durch Beobachtung gefundenen Winkel ist, um welchen die Polarisationsebene durch die Lösung von der Konzentration von p Prozenten

in 100 Gewichtsteilen und Durchstrahlung von l Dezimetern dieser Lösung (spezifisches Gewicht = d) gedreht wird. Man beobachtet zumeist mit Natriumlicht (FRAUNHOFERsche Linie D) und bezeichnet den hierbei erhaltenen Wert mit $[\alpha]_D$. — Aufstellung der entsprechenden Gleichungen von $[\alpha]$ für optisch-aktive feste Körper und für Flüssigkeiten.

Prinzip des gewöhnlichen Polarisationsapparates nach MITSCHERLICH?

34. Versuch: Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$, *für Rohrzucker mit einem LAURENTschen Halbschattenapparat.*

Während man nach dem Prinzip von MITSCHERLICH auf möglichste Dunkelheit des ganzen Gesichtsfeldes einzustellen hat, liegt es im Prinzip der Schattenpolarimeter, dass man die Intensität der beiden nebeneinander liegenden Hälften des Gesichtsfeldes gleich gross macht; man kann verhältnismässig leicht entscheiden, ob zwei aneinandergrenzende Flächen gleich stark beleuchtet sind oder nicht.

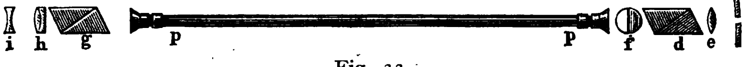
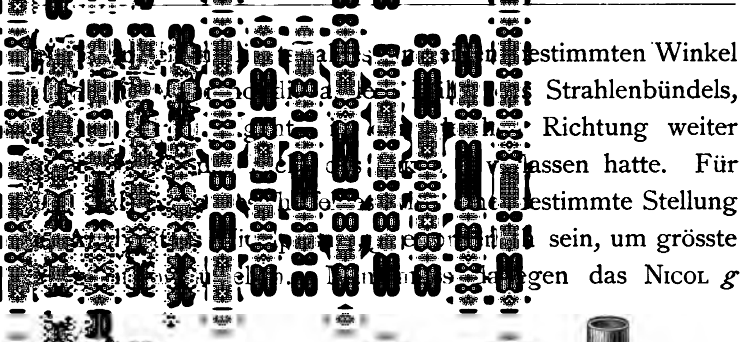
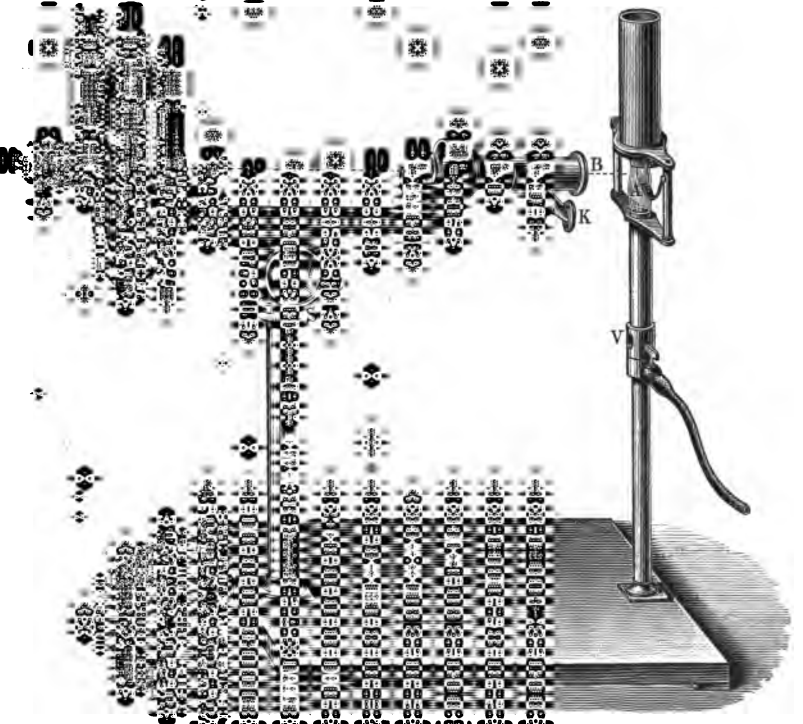


Fig. 33.

Das Prinzip des LAURENTschen Halbschattenapparates ist aus der folgenden Figur 33 ersichtlich. Durch das Diaphragma und die Kollimatorlinse e kann man das Licht einer Natriumflamme annähernd parallel auf das NICOLsche Prisma d, auf den Polarisator, fallen lassen. Das Licht tritt polarisiert aus und durchsetzt ein zweites Diaphragma f, das zur Hälfte mit einer parallel zur Axe geschliffenen Bergkrystallplatte verdeckt ist. Durch diese Platte wird in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes die Schwingungsrichtung



[illegible] bestimmten Winkel
[illegible] Strahlenbündels,
[illegible] Richtung weiter
[illegible] verlassen hatte. Für
[illegible] bestimmte Stellung
[illegible] sein, um grösste
[illegible] dagegen das Nicol g



[illegible]

[illegible] einen Hälfte des
[illegible] ist hell erscheinen
[illegible] Analysators g be-
[illegible] feldes gleich hell

erscheinen. Man stelle mit dem kleinen GALILEIschen Fernrohr *i h* scharf auf die Trennungslinie der beiden halben Gesichtsfelder ein und drehe *g*, bis die Trennungslinie verschwunden ist. Zugleich mit *g* dreht sich ein geteilter Kreis mit Noniusablesung (siehe Figur 34), der bei Einstellung auf obige Grundstellung mit o^0 auf den *o*-Strich der Noniusteilung einstehen muss. Trifft dieses nicht zu, so ist der Polarisator durch die Vorrichtung *J K* (Fig. 34) so einzustellen, dass diese Grundstellung erreicht wird.

Wird dann das Rohr *p* (Fig. 33) mit Lösung einer optisch-aktiven Substanz auf *L* (Fig. 34) gelegt, so werden die Schwingungsrichtungen beider Hälften des Gesichtsfeldes um einen bestimmten Winkel nach links, oder nach rechts gedreht; man muss also mit dem Analysator eine gleich grosse Drehung im selben Sinne ausführen, um wieder dieselbe Erscheinung, wie bei Einstellung auf den *o*-Punkt, d. h. gleiche Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes zu erreichen. Nach Einschaltung des Rohres mit aktiver Substanz stelle man mit dem Okular *O* abermals auf die Grenze der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ein und führe erst dann die Einstellung auf gleiche Helligkeit aus. Den empirisch gefundenen Drehungswinkel α liest man am Teilkreis ab; l = Länge des Rohres in Dezimetern. Verwende eine Lösung, welche zwischen 15 und 25 Gewichtsprozente Rohrzucker enthält; *d* wird mit einer WESTPHALschen Wage bestimmt. Beim Füllen des Rohres *p* ist zu beachten, dass keine Luftblasen im Rohre verbleiben, sowie dass beim Verschliessen der beiden Öffnungen durch die planparallelen Glasplatten diese Glasplatten nicht durch zu festes Anschrauben der Metallfassungen stark gepresst werden; was würde im anderen Falle eintreten?

Ist das spezifische Drehungsvermögen, welches ein optisch-aktiver Körper in Auflösung besitzt, bekannt, so kann man unter gleichen Versuchsbedingungen (?), unter denen das $[\alpha]$ bestimmt wurde, mit dem LAURENTschen Apparat auch den Gehalt einer Lösung unbekannter Konzentration dieser Substanz bestimmen:

$$p = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot [\alpha] \cdot d}.$$

Prinzip der Saccharimetrie im Allgemeinen.

35. Versuch: Arbeiten mit dem Saccharimeter von SOLEIL-VENTZKE, Gehaltsbestimmung einer Zuckerlösung.

In den in Figur 35 abgebildeten Saccharimeter von SOLEIL-VENTZKE wird weisses Licht durch ein Nicol *d*, 1,

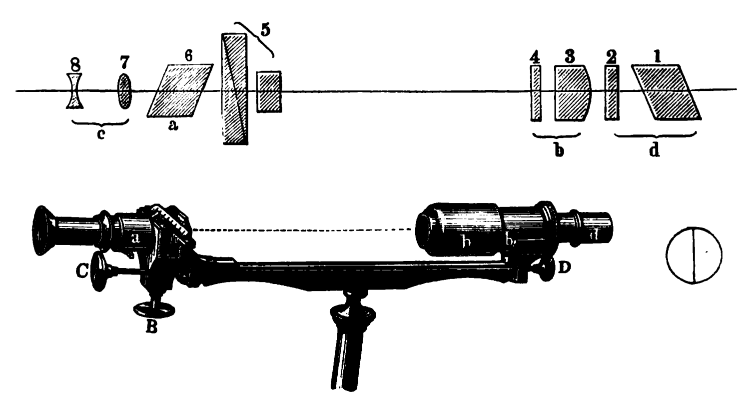


Fig. 35.

polarisiert, dann durch eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Quarzplatte, 2, in seine farbigen Bestandteile zerlegt (?) und möglichst parallel, 3, auf eine zusammengesetzte Quarzplatte, 4, geworfen; diese besteht zur Hälfte aus links-, zur Hälfte aus rechtsdrehendem Quarz. Die Dicke der beiden halben Quarzplatten ist so gewählt, dass die

Schwingungsrichtung der Strahlen mittlerer Brechbarkeit (?) je um 90°[1] rechts, bez. links gedreht wird.

Stellt man den Analysator, 6, — Nicol — gekreuzt zum Polarisator, 1, so werden die Farben mittlerer Brechbarkeit rechts und links gleich fortgenommen und die beiden Hälften des Feldes gleich gefärbt erscheinen. 7, 8, bez. *c*, ist ein Fernrohr, das die scharfe Einstellung auf die Trennungslinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ermöglicht.

Ist auf gleiche Farbe eingestellt und man schaltet nach 4 eine Zuckerlösung ein, so kann man die durch die Zuckerlösung hervorgerufene Rechtsdrehung durch Einschieben linksdrehender Quarzkeile, 5, aufheben. Man schiebe die Keile in das Gesichtsfeld, bis beide Hälften derselben wieder gleich gefärbt sind. Die ausgeführte Bewegung ist messbar durch eine Skala, welche auf Zucker geaicht werden kann, oder eventuell schon direkt den Zuckergehalt anzeigt.

Krystallisierte, optisch-aktive Körper drehen in Lösung (amorpher Zustand) die Polarisationsebene zumeist nicht; andererseits liefern Flüssigkeiten, bez. Auflösungen, welche Drehungsvermögen besitzen, beim Krystallisieren meistens optisch-inaktive Krystalle. Ausnahmen. (?) Beziehungen zwischen optischer Aktivität organischer Verbindungen und ihrer Konstitution; Untersuchungen von Le Bel und van't Hoff.

[1] Die Dicke der Quarzplatte beträgt in diesem Falle 3,75 mm. An manchen Apparaten ist sie = 7,50 mm, wodurch dann die gelben und grünen Strahlen um ca. 180° gedreht sind, so dass späterhin die Stellung des Analysators, 6 in Figur 35, auch um 90° weiter gedreht, als oben beschrieben wird, gedacht werden muss.

Anhang.

Spezifisches Gewicht des Wassers bei Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0.

Temp.	Spez. Gewicht	Temp.	Spez. Gewicht	Temp.	Spez. Gewicht
0^0	0,999873	13^0	0,999414	26^0	0,996800
1	0,999927	14	0,999285	27	0,996562
2	0,999966	15	0,999125	28	0,996274
3	0,999999	16	0,998979	29	0,995986
4	1,000000	17	0,998794	30	0,995688
5	0,999999	18	0,998612	40	0,992329
6	0,999969	19	0,998422	50	0,988093
7	0,999929	20	0,998213	60	0,983303
8	0,999878	21	0,998004	70	0,977947
9	0,999812	22	0,997784	80	0,971959
10	0,999731	23	0,997566	90	0,965567
11	0,999640	24	0,997297	100	0,958634
12	0,999527	25	0,997078		

Spannkraft des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilberdruck nach REGNAULT.

Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft
0^0	4,6	11^0	9,8	21^0	18,5
1	4,9	12	10,4	22	19,7
2	5,3	13	11,1	23	20,9
3	5,7	14	11,9	24	22,2
4	6,1	15	12,7	25	23,6
5	6,5	16	13,5	26	25,0
6	7,0	17	14,4	27	26,5
7	7,5	18	15,4	28	28,1
8	8,0	19	16,3	29	29,8
9	8,5	20	17,4	30	31,6
10	9,1				

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimeter Quecksilberdruck nach REGNAULT.

Temp.	Spannkraft	Temp	Spannkraft	Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft
0^0	0,02	80^0	0,35	160^0	5,9	240^0	58,8
20	0,04	100	0,75	180	11,0	260	96,7
40	0,08	120	1,5	200	19,9	280	155,2
60	0,16	140	3,1	220	34,7	300	242,2

Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Spez. Gewicht	Nach Angabe von
0°	13,5959	REGNAULT
4	13,5854	VOLKMANN
10	13,5707	„
15	13,5584	„
17	13,5569	KUPFFER
20	13,5461	VOLKMANN
26	13,535	KUPFFER
30	13,5217	VOLKMANN

Spezifische Gewichte und Litergewichte einiger Gase.

	Spezifische Gewichte nach REGNAULT		1 l Gas wiegt im Normalzustande: Gramme
	bei 0° und 760 mm bezogen auf Wasser von 4°	bezogen auf Luft unter gleichen Temperatur u. Druckverhältnissen	
Luft . . .	0,0012928	1,00000	1,2932
Sauerstoff .	0,0014293	1,10563	1,4300
Stickstoff .	0,0012557	0,97137	1,2562
Wasserstoff .	0,00008954	0,06926	0,0896
Kohlensäure	0,001977	1,529	1,9663

Siedepunkte von Flüssigkeiten, welche für Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen als Erhitzungsflüssigkeiten zu empfehlen sind.

Erhitzungsflüssigkeit	Siedepunkt	Erhitzungsflüssigkeit	Siedepunkt
Benzol . . .	80°	Diphenylamin .	301°
Wasser . . .	100	Quecksilber . .	357
Toluol . . .	111	Antimontrijodid .	401
Isoamylacetat .	139	Schwefel . . .	448
Anilin	184	Phosphorpentasulfid . . .	518
Nitrobenzol . .	209	Zinnchlorür . .	606
Eugenol . . .	250		

Spezifisches Gewicht der trockenen Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken nach R. Kohlrausch und E. Regnault.

Temp.	Barometerstand							
	700 mm	710 mm	720 mm	730 mm	740 mm	750 mm	760 mm	770 mm
0°	0,001191	0,001208	0,001225	0,001242	0,001259	0,001276	0,001293	0,001310
5	1169	1186	1203	1219	1236	1253	1270	1286
10	1149	1165	1181	1198	1214	1231	1247	1263
11	1145	1161	1177	1194	1210	1226	1243	1259
12	1141	1157	1173	1189	1206	1222	1238	1255
13	1137	1153	1169	1185	1202	1218	1234	1250
14	1133	1149	1165	1181	1197	1214	1230	1246
15	1129	1145	1161	1177	1193	1209	1225	1242
16	1125	1141	1157	1173	1189	1205	1221	1237
17	1121	1137	1153	1169	1185	1201	1217	1233
18	1117	1133	1149	1165	1181	1197	1213	1229
19	1113	1129	1145	1161	1177	1193	1209	1224
20	1109	1125	1141	1157	1173	1189	1204	1220
21	1106	1121	1137	1153	1169	1185	1200	1216
22	1102	1118	1133	1149	1165	1181	1196	1212
23	1098	1114	1130	1145	1161	1177	1192	1208
24	1095	1110	1126	1141	1157	1173	1188	1204
25	1091	1106	1122	1138	1153	1169	1184	1200
30	1073	1088	1103	1119	1134	1149	1165	1180

Schmelzpunkte und molekulare Gefrierpunktserniedrigungen von verschiedenen Lösungsmitteln. (RAOULTsche Methode.)

Lösungsmittel	Schmelzpunkt	Molekulare Erniedrigung des Gefrierpunktes für 100 gr Lösungsmittel
Wasser	0°	18,5
Essigsäure	16,7	38,6
Ameisensäure	8,5	27,7
Benzol	6,0	50,0
Nitrobenzol	3,0	70,7
Aethylendibromid	9,0	118,0
Phenol	40	74
Naphtalin	79,2	69
p-Toluidin	45	51
Diphenylamin	54	88
α-Naphtylamin	50	78
Laurinsäure	43,6	44
Palmitinsäure	62	44

Siedepunkte und molekulare Siedepunktserhöhungen für verschiedene Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Erhöhung des Siedepunktes für 100 gr Lösungsmittel
Benzol	80,3°	26,7
Chloroform	61,2	36,6
Schwefelkohlenstoff	46,2	23,7
Essigsäure	118,1	25,3
Aethylalkohol	78,3	11,5
Aethylacetat	74,6	26,1
Aethyläther	34,97	21,1
Aceton	56,3	16,7
Wasser	100	5,2
Aethylenbromid	131,6	63,2

Tafel der den übrigbleibenden Lichtstärken entsprechenden Extinktionskoëfficienten.

Bei Ausführung der quantitativen Spektralanalysen wird die „übrigbleibende Lichtstärke" (J) direkt an der unteren Messtrommel des Doppelspaltes abgelesen. Da der Extinktionskoëfficient $e = -\log J$ ist, so ist zur Berechnung desselben der Logarithmus der an der Spaltteilung abgelesenen Werte von der negativen Charakteristik dieser Logarithmen abzuziehen. Um eine jedesmalige Rechnung und Benutzung der Logarithmentafel zu umgehen, ist im Folgenden ein Auszug aus K. Vierordt klassischem Werk — Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektra und zur quantitativen Analyse, Tübingen 1873, pag. 164 — mitgeteilt. Es ist in der folgenden Tabelle neben der beobachteten Lichtstärke (J) direkt der zugehörige Extinktionskoëfficient ablesbar.

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëfficient	Lichtstärke	Extinktions-koëfficient
0,990	0,00437	0,755	0,12206	0,583	0,23434
0,980	0,00878	0,750	0,12494	0,580	0,23658
0,970	0,01323	0,745	0,12785	0,578	0,23808
0,960	0,01773	0,740	0,13077	0,575	0,24034
0,950	0,02228	0,735	0,13372	0,573	0,24185
0,940	0,02688	0,730	0,13668	0,570	0,24413
0,930	0,03152	0,725	0,13967	0,568	0,24566
0,920	0,03622	0,720	0,14267	0,565	0,24796
0,910	0,04096	0,715	0,14570	0,563	0,24950
0,900	0,04576	0,710	0,14875	0,560	0,25182
0,895	0,04818	0,705	0,15182	0,558	0,25337
0,890	0,05061	0,700	0,15491	0,555	0,25571
0,885	0,05306	0,695	0,15802	0,553	0,25728
0,880	0,05552	0,690	0,16116	0,550	0,25964
0,875	0,05800	0,685	0,16431	0,548	0,26122
0,870	0,06049	0,680	0,16750	0,545	0,26361
0,865	0,06299	0,675	0,17070	0,543	0,26521
0,860	0,06551	0,670	0,17393	0,540	0,26761
0,855	0,06804	0,665	0,17718	0,538	0,26922
0,850	0,07059	0,660	0,18046	0,535	0,27165
0,845	0,07315	0,655	0,18376	0,533	0,27328
0,840	0,07573	0,650	0,18709	0,530	0,27573
0,835	0,07832	0,645	0,19045	0,528	0,27737
0,830	0,08093	0,640	0,19382	0,525	0,27985
0,825	0,08355	0,635	0,19723	0,523	0,28150
0,820	0,08619	0,630	0,20066	0,520	0,28400
0,815	0,08885	0,625	0,20412	0,518	0,28568
0,810	0,09152	0,620	0,20761	0,515	0,28820
0,805	0,09421	0,615	0,21113	0,513	0,28989
0,800	0,09691	0,610	0,21468	0,510	0,29243
0,795	0,09964	0,605	0,21825	0,508	0,29414
0,790	0,10238	0,600	0,22185	0,505	0,29671
0,785	0,10514	0,598	0,22330	0,503	0,29844
0,780	0,10791	0,595	0,22549	0,500	0,30103
0,775	0,11070	0,593	0,22695	0,498	0,30278
0,770	0,11351	0,590	0,22915	0,495	0,30540
0,765	0,11634	0,588	0,23063	0,493	0,30716
0,760	0,11919	0,585	0,23285	0,490	0,30981

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,488	0,31159	0,397	0,40121	0,359	0,44491
0,485	0,31426	0,396	0,40231	0,358	0,44612
0,483	0,31606	0,395	0,40341	0,357	0,44734
0,480	0,31876	0,394	0,40451	0,356	0,44855
0,478	0,32058	0,393	0,40561	0,355	0,44978
0,475	0,32331	0,392	0,40672	0,354	0,45100
0,473	0,32514	0,391	0,40783	0,353	0,45223
0,470	0,32791	0,390	0,40894	0,352	0,45346
0,468	0,32976	0,389	0,41006	0,351	0,45470
0,465	0,33255	0,388	0,41117	0,350	0,45594
0,463	0,33442	0,387	0,41229	0,349	0,45718
0,460	0,33725	0,386	0,41342	0,348	0,45843
0,458	0,33914	0,385	0,41454	0,347	0,45968
0,455	0,34199	0,384	0,41567	0,346	0,46093
0,453	0,34391	0,383	0,41681	0,345	0,46219
0,450	0,34679	0,382	0,41794	0,344	0,46345
0,448	0,34873	0,381	0,41908	0,343	0,46471
0,445	0,35164	0,380	0,42022	0,342	0,46598
0,443	0,35360	0,379	0,42137	0,341	0,46725
0,440	0,35655	0,378	0,42251	0,340	0,46853
0,438	0,35853	0,377	0,42366	0,339	0,46981
0,435	0,36152	0,376	0,42482	0,338	0,47109
0,433	0,36352	0,375	0,42597	0,337	0,47238
0,430	0,36654	0,374	0,42713	0,336	0,47367
0,428	0,36856	0,373	0,42830	0,335	0,47496
0,425	0,37162	0,372	0,42946	0,334	0,47626
0,423	0,37366	0,371	0,43063	0,333	0,47756
0,420	0,37676	0,370	0,43180	0,332	0,47887
0,418	0,37883	0,369	0,43298	0,331	0,48018
0,415	0,38196	0,368	0,43416	0,330	0,48149
0,413	0,38405	0,367	0,43534	0,329	0,48281
0,410	0,38722	0,366	0,43652	0,328	0,48413
0,408	0,38934	0,365	0,43771	0,327	0,48546
0,405	0,39255	0,364	0,43890	0,326	0,48679
0,403	0,39460	0,363	0,44010	0,325	0,48812
0,400	0,39794	0,362	0,44130	0,324	0,48946
0,399	0,39903	0,361	0,44250	0,323	0,49080
0,398	0,40012	0,360	0,44370	0,322	0,49215

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,321	0,49350	0,283	0,54822	0,245	0,61084
0,320	0,49485	0,282	0,54976	0,244	0,61262
0,319	0,49621	0,281	0,55130	0,243	0,61440
0,318	0,49758	0,280	0,55285	0,242	0,61619
0,317	0,49895	0,279	0,55440	0,241	0,61799
0,316	0,50032	0,278	0,55596	0,240	0,61979
0,315	0,50169	0,277	0,55753	0,239	0,62161
0,314	0,50308	0,276	0,55910	0,238	0,62343
0,313	0,50446	0,275	0,56067	0,237	0,62526
0,312	0,50585	0,274	0,56225	0,236	0,62709
0,311	0,50724	0,273	0,56384	0,235	0,62894
0,310	0,50864	0,272	0,56544	0,234	0,63079
0,309	0,51005	0,271	0,56704	0,233	0,63265
0,308	0,51145	0,270	0,56864	0,232	0,63452
0,307	0,51287	0,269	0,57025	0,231	0,63639
0,306	0,51428	0,268	0,57187	0,230	0,63828
0,305	0,51571	0,267	0,57349	0,229	0,64017
0,304	0,51713	0,266	0,57512	0,228	0,64207
0,303	0,51856	0,265	0.57676	0,227	0,64398
0,302	0,52000	0,264	0,57840	0,226	0,64590
0,301	0,52144	0,263	0,58005	0,225	0,64782
0,300	0,52288	0,262	0,58170	0,224	0,64976
0,299	0,52433	0,261	0,58336	0,223	0,65170
0,298	0,52579	0,260	0,58503	0,222	0,65365
0,297	0,52726	0,259	0,58671	0,221	0,65561
0,296	0,52871	0,258	0,58839	0,220	0,65758
0,295	0,53018	0,257	0,59007	0,219	0,65956
0,294	0,53166	0,256	0,59176	0,218	0,66155
0,293	0,53314	0,255	0,59346	0,217	0,66355
0,292	0,53462	0,254	0,59517	0,216	0,66555
0,291	0,53611	0,253	0,59688	0,215	0,66757
0,290	0,53761	0,252	0,59860	0,214	0,66959
0,289	0,53919	0,251	0,60033	0,213	0,67163
0,288	0,54061	0,250	0,60206	0,212	0,67367
0,287	0,54212	0,249	0,60381	0,211	0,67572
0,286	0,54364	0,248	0,60555	0,210	0,67779
0,285	0,54516	0,247	0,60731	0,209	0,67986
0,284	0,54669	0,246	0,60907	0,208	0,68194

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,207	0,68403	0,169	0,77212	0,131	0,88273
0,206	0,68614	0,168	0,77470	0,130	0,88606
0,205	0,68825	0,167	0,77729	0,129	0,88942
0,204	0,69037	0,166	0,77990	0,128	0,89279
0,203	0,69251	0,165	0,78252	0,127	0,89620
0,202	0,69465	0,164	0,78516	0,126	0,89963
0,201	0,69681	0,163	0,78782	0,125	0,90309
0,200	0,69897	0,162	0,79049	0,124	0,90658
0,199	0,70115	0,161	0,79318	0,123	0,91010
0,198	0,70334	0,160	0,79588	0,122	0,91365
0,197	0,70554	0,159	0,79861	0,121	0,91722
0,196	0,70775	0,158	0,80135	0,120	0,92082
0,195	0,70995	0,157	0,80411	0,119	0,92446
0,194	0,71220	0,156	0,80688	0,118	0,92812
0,193	0,71445	0,155	0,80967	0,117	0,93182
0,192	0,71670	0,154	0,81248	0,116	0,93555
0,191	0,71897	0,153	0,81531	0,115	0,93931
0,190	0,72125	0,152	0,81816	0,114	0,94310
0,189	0,72354	0,151	0,82103	0,113	0,94693
0,188	0,72585	0,150	0,82391	0,112	0,95079
0,187	0,72816	0,149	0,82682	0,111	0,95468
0,186	0,73049	0,148	0,82974	0,110	0,95861
0,185	0,73283	0,147	0,83269	0,109	0,96258
0,184	0,73519	0,146	0,83565	0,108	0,96658
0,183	0,73755	0,145	0,83864	0,107	0,97062
0,182	0,73993	0,144	0,84164	0,106	0,97470
0,181	0,74233	0,143	0,84467	0,105	0,97882
0,180	0,74473	0,142	0,84772	0,104	0,98297
0,179	0,74715	0,141	0,85079	0,103	0,98719
0,178	0,74958	0,140	0,85388	0,102	0,99140
0,177	0,75203	0,139	0,85699	0,101	0,99568
0,176	0,75449	0,138	0,86013	0,100	1,00000
0,175	0,75697	0,137	0,86328	0,099	1,00437
0,174	0,75946	0,136	0,86647	0,098	1,00878
0,173	0,76196	0,135	0,86967	0,097	1,01323
0,172	0,76448	0,134	0,87290	0,096	1,01773
0,171	0,76701	0,133	0,87615	0,095	1,02228
0,170	0,76956	0,132	0,87943	0,094	1,02688

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,093	1,03152	0,067	1,17393	0,041	1,38722
0,092	1,03622	0,066	1,18046	0,040	1,39794
0,091	1,04096	0,065	1,18709	0,039	1,40894
0,090	1,04576	0,064	1,19382	0,038	1,42022
0,089	1,05061	0,063	1,20066	0,037	1,43180
0,088	1,05552	0,062	1,20761	0,036	1,44370
0,087	1,06049	0,061	1,21468	0,035	1,45594
0,086	1,06551	0,060	1,22185	0,034	1,46853
0,085	1,07059	0,059	1,22915	0,033	1,48149
0,084	1,07573	0,058	1,23658	0,032	1,49485
0,083	1,08093	0,057	1,24413	0,031	1,50864
0,082	1,08619	0,056	1,25182	0,030	1,52288
0,081	1,09152	0,055	1,25964	0,029	1,53761
0,080	1,09692	0,054	1,26761	0,028	1,55285
0,079	1,10238	0,053	1,27573	0,027	1,56864
0,078	1,10791	0,052	1,28400	0,026	1,58503
0,077	1,11351	0,051	1,29243	0,025	1,60206
0,076	1,11919	0,050	1,30103	0,024	1,61979
0,075	1,12494	0,049	1,30981	0,023	1,63828
0,074	1,13077	0,048	1,31876	0,022	1,65758
0,073	1,13668	0,047	1,32719	0,021	1,67779
0,072	1,14267	0,046	1,33725	0,020	1,69897
0,071	1,14875	0,045	1,34679	0,015	1,82391
0,070	1,15491	0,044	1,35655	0,010	2,00000
0,069	1,16116	0,043	1,36654	0,005	2,30103
0,068	1,16750	0,042	1,37676		

Chem